

# **QUÍMICA GENERAL**

PROBLEMAS RESUELTOS

Dr. D. Pedro A. Cordero Guerrero

TERMODINÁMICA QUÍMICA

2015

# TERMODINÁMICA QUÍMICA

## PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA TERMODINÁMICA:

**Principio 0:** "Cuando dos cuerpos se ponen en contacto, al cabo de un cierto tiempo igualan sus temperaturas"

**Primer principio:** "En todo proceso, la energía total es siempre la misma. Puede transformarse de una forma a otra, pero ni se crea ni se destruye".

**Segundo principio:** No existe ninguna máquina que transforme íntegramente el calor en energía mecánica"

- **PRIMER PRINCIPIO:**  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ ;

Si el proceso tiene lugar a presión constante:  $\Delta U = \Delta Q - P \cdot \Delta V$ ;

-  $\Delta U$  : **ENERGÍA INTERNA:** Es la energía total almacenada dentro del sistema.

-  $\Delta Q$  : **Calor intercambiado por el sistema.**

- Si hay cambio de estado:  $\Delta Q = m \cdot c_L$ . Siendo:  $c_L$  el calor latente de cambio de estado. Para el agua es:  $c_{L, \text{FUSIÓN}} = 80 \text{ cal/g}$ ;  $c_{L, \text{VAPORIZACIÓN}} = 540 \text{ cal/g}$

- Si no hay cambio de estado:  $\Delta Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$ . Siendo:  $c_e$  el calor específico o capacidad calorífica. Para el agua es:  $c_{e, \text{HIELO}} = 0,5 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ;  $c_{e, \text{LÍQUIDO}} = 1,0 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ;  $c_{e, \text{VAPOR}} = 0,47 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$

-  $\Delta W$  : **Trabajo mecánico, de expansión:**  $\Delta W = - \Delta (P \cdot V)$

- Procesos a presión constante:  $\Delta W = - P \cdot \Delta V$

-  $\Delta H$ : **ENTALPÍA.** Es el calor intercambiado por un sistema cuando el proceso tiene lugar a presión constante:

$\Delta H = \Delta Q$  : Al este calor de reacción se le suele llamar:  $\Delta Q_p$

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Si  $\Delta H > 0$ : El proceso es endotérmico (Se absorbe calor)

Si  $\Delta H < 0$ : El proceso es exotérmico (Se desprende calor)

- Procesos a volumen constante:  $\Delta U = \Delta Q$  : El calor de reacción es igual a la variación de energía interna del sistema. Se le suele llamar:  $\Delta Q_v$

**RELACIÓN ENTRE AMBOS CALORES DE REACCIÓN.** :  $\Delta Q_p = \Delta Q_v + P \cdot \Delta V \implies$

Cuando se trata de gases:  $\Delta Q_p = \Delta Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$

**CALORES ESPECÍFICOS DE GASES:**  $\Delta Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$ ;  $\Delta Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T \implies C_p = C_v + R$

**ESTADO ESTÁNDAR:** Es un estado de referencia establecido por acuerdo internacional. El estado estándar de una sustancia a una determinada temperatura es su forma pura a 1 atm de presión. Así, el estado estándar del agua líquida a una cierta temperatura, es el agua pura a dicha temperatura y 1 atm de presión; y el estado estándar del hielo a una cierta temperatura, es el hielo puro a dicha temperatura y 1 atm de presión.

Las entalpías estándar de reacción pueden referirse a cualquier temperatura, pero de ordinario los datos se dan a 25°C (298,15K) como temperatura de referencia.

**ECUACIÓN O LEY DE KIRCHHOFF:** Nos relaciona las entalpías de reacción a dos temperaturas

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1), \text{ siendo}$$

-  $\Delta H_1$  y  $\Delta H_2$  las entalpías de reacción a las dos temperaturas consideradas  $T_1$  y  $T_2$

-  $\Delta C_p$  la variación del calor específico en la reacción:  $\Delta C_p = \sum C_{p \text{ PRODUCTOS}} - \sum C_{p \text{ REACTIVOS}}$

## SEGUNDO PRINCIPIO

- **Máquina térmica:** Es cualquier dispositivo que transforme el calor en energía mecánica. Funcionan cogiendo calor de un foco caliente, cediendo parte a un foco frío y transformando el resto en energía mecánica.

- **Rendimiento de una máquina térmica:**  $R = \frac{Q_{\text{GANADO}} - Q_{\text{CEDIDO}}}{Q_{\text{GANADO}}}$ ;  $R = \frac{T_{\text{FOCO CALIENTE}} - T_{\text{FOCO FRÍO}}}{T_{\text{FOCO CALIENTE}}}$ ;

-  $\Delta S$  : **ENTROPÍA**: Es el cociente entre el calor intercambiado en un proceso y la temperatura a la cual se produce dicho intercambio. Nos da una idea del desorden del sistema, así cualquier evolución del mismo será tanto más probable cuanto más aumente su desorden, y por tanto, cuanto más aumente la entropía. Puede predecirse estas variaciones teniendo en cuenta que el aumento de entropía se producirá cuando:

a) Al producirse la reacción o el cambio aumente en número de especies químicas

b) Al producirse la reacción o el cambio se formen enlaces menos rígidos, teniendo en cuenta que esta rigidez de los enlaces sigue el orden siguiente: Sólidos > Líquidos > Gases.

- Procesos a Temperatura constante: (Cambios de estado) :  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$  ;  $\Delta S = \frac{\Delta m \cdot c_{\text{LATENTE}}}{T}$

- Procesos con variación de temperatura:  $\Delta S = m \cdot c_{\text{ESPECIFICO}} \cdot \ln \frac{T_{\text{FINAL}}}{T_{\text{INICIAL}}}$

Si  $\Delta S > 0$ : El proceso es probable que se produzca

$\Delta S < 0$ : Es probable que se produzca el proceso contrario

## ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES

- **ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA**:  $\Delta U + P \cdot \Delta V = T \cdot \Delta S$

-  $\Delta G$  : **ENERGÍA LIBRE DE GIBBS**: (  $G = H - T \cdot S$  ): Ecuación de Gibbs-Helmholtz:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Sus variaciones nos permiten saber si el proceso es espontáneo o no:

Si  $\Delta G < 0$ : El proceso es espontáneo

$\Delta G > 0$ : Es espontáneo el proceso contrario

$\Delta G = 0$ : El proceso está en equilibrio

La energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) engloba a las dos funciones termodinámicas que nos indican la viabilidad o no de un proceso ( $\Delta H$  y  $\Delta S$ ) por lo que se considera también como el trabajo o la energía útil que puede obtenerse en dicho proceso.

- **RENDIMIENTO TEÓRICO DE UN PROCESO**

Es el cociente entre el trabajo útil ( $\Delta G$ ) desarrollado durante ese proceso, y la energía total

intercambiada ( $\Delta H$ ) en el mismo: **RENDIMIENTO (en %)** =  $\frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100$

**AGRUPACIÓN DE LOS PROBLEMAS RESUELTOS** (Algunos de ellos se podían incluir en varios grupos)

Grupo **A**: Primer principio de la termodinámica

Grupo **B**: Segundo principio de la termodinámica

## ENUNCIADOS DE LOS PROBLEMAS RESUELTOS sobre TERMODINÁMICA

- A- PRIMER PRINCIPIO
- B- SEGUNDO PRINCIPIO

### A- PRIMER PRINCIPIO

- A-01 - Calcular el trabajo de expansión, así como la variación de energía interna que tiene lugar cuando se calienta 1 Kg de hielo desde  $-2^{\circ}\text{C}$  hasta  $25^{\circ}\text{C}$  a 1 atm de presión. DATOS: densidad del hielo a  $-2^{\circ}\text{C}$  = 0,915 g/ml ; Densidad del agua a  $25^{\circ}\text{C}$  = 1,000 g/ml ; Calor latente de fusión del hielo = 80 cal/g ; Calor específico del hielo = 0,50 cal/g. $^{\circ}\text{C}$  ; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g. $^{\circ}\text{C}$
- A-02 - Considere la reacción:  $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{HCl}_{(\text{g})}$ ;  $\Delta H = -184,6 \text{ KJ}$ . Si reaccionan en un recipiente 3 moles de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  y 5 moles de  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ , manteniendo la presión constante de 1 atm y a la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . a) Calcular el trabajo realizado y dar el resultado en julios. b) Calcular la variación de la energía interna del sistema.
- A-03 - Un haz de electrones de velocidad 80000 Km/s choca contra una lámina de platino de 0,5 g de masa. Sabiendo que la temperatura de esta placa se eleva  $60^{\circ}\text{C}$  durante el primer minuto, calcule:  
a) La energía cinética de cada electrón.  
B) La cantidad de calor que absorbe la lámina  
c) El número de electrones que inciden sobre la lámina en ese tiempo, admitiendo que toda su energía se convierte en calor y éste se emplea solamente en calentar la placa..  
DATOS: Masa del electrón:  $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$  ; Calor específico del platino:  $C_e = 0,0324 \text{ cal/g.}^{\circ}\text{C}$  ;  
1 cal = 4,18 J ,  $N^{\circ}$  de Avogadro:  $6,023 \cdot 10^{23}$  ; Carga del electrón:  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Culombios}$
- A-04 Un haz de electrones que llevan una velocidad de  $8 \cdot 10^7 \text{ m/s}$  choca contra una lámina de platino de 0,5 g de masa. Sabiendo que la temperatura de dicha placa se eleva desde  $27^{\circ}\text{C}$  hasta  $132^{\circ}\text{C}$  durante el primer minuto, Calcular : a) energía cinética de cada electrón. b) Variación de la entropía en la lámina de platino. C) Número de electrones que chocan cada segundo con dicha lámina.
- A-05 -Se tiene una mezcla de dos moles de hidrógeno y un mol de oxígeno a  $0^{\circ}\text{C}$  y 1 atm. Se hace saltar una chispa eléctrica con lo que se forma agua, volviéndose después a las condiciones iniciales de presión y temperatura. Calcular la variación de energía interna que tiene lugar en el proceso.
- A-06 : Se hace hervir 1 Kg de agua a  $100^{\circ}\text{C}$  y 1 atm. Si se comporta como un gas ideal, Calcular: a) Trabajo exterior en unidades del sistema internacional; b) Variación de la energía interna ; c) Variación de entropía.  
DATOS: Densidad del agua líquida 1 g/mL ;  
Entalpía de vaporización del agua a  $100^{\circ}\text{C}$  = 539 cal/g  
1 caloría = 4,18 julios  
1 atm = 101400 Pascales
- A-07 - . El carborundo (carburo de silicio), es un producto de gran aplicación industrial como abrasivo debido a su elevada dureza. Se puede obtener por reducción de una mezcla estequiométrica de carbono y de sílice a alta temperatura ¿Se produce el producto en condiciones estándar?  
DATOS:  $\Delta H_f$  para sílice, carbono, carborundo y monóxido de carbono; -910,8; 0; -65,3 y - 110,5 kJ/mol respectivamente.  $\Delta S^{\circ}$  para sílice, carbono, carborundo y monóxido de carbono; 41,8; 5,7; 16,6 y 197,7 J/(mol $\cdot$ K) respectivamente.  
Considere que estos valores no varían notablemente con la temperatura

## B- SEGUNDO PRINCIPIO

- B-01 - ¿Qué ecuación relaciona las funciones termodinámicas:  $\Delta G^\circ$ ;  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y la temperatura (T) que permite predecir si una reacción es o no espontánea?. Ponga un ejemplo característico.
- B-02 - Conteste de modo razonado a las siguientes preguntas:  
a) Qué valores tienen que tener las magnitudes termodinámicas para que una reacción sea espontánea?  
B) ¿Podría lograrse mediante calentamiento que una reacción no espontánea a 25°C fuese espontánea a una temperatura más alta?
- B-03 - Indique, razonando la respuesta, en cada caso, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:  
a) La entalpía estándar de formación del Hg(s) es cero.  
b) Todas las reacciones químicas en las que  $\Delta G < 0$  son muy rápidas.  
c) La absorción de calor por parte de un sistema contribuye al aumento de su energía interna.
- B-04 - Un motor que funciona según el ciclo de Carnot tiene su foco caliente a una temperatura de 127°C, y toma del mismo 100 calorías cediendo 80 calorías al foco frío. Determinar el rendimiento de dicho motor y la temperatura a la que opera en foco frío.
- B-05 - Determine las variaciones de calor, trabajo de expansión, energía interna y entropía, que tiene lugar al fundirse 1 mol de hielo a 0°C y 1 atm. DATOS: Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g. Densidad del hielo: 0,984 Kg/litro. Densidad del agua líquida: 1 g/ml
- B-06 - Calcular la variación de energía interna y de entropía que se produce cuando se evaporan 50,0 g de octano a 125,6 °C y 1 atm, sabiendo que el calor molar de vaporización del octano a 125,6°C es 9221 cal y que la densidad del octano líquido es 0,98 g/ml.
- B-07 - Calcular la temperatura final de la mezcla obtenida con 1 Kg de agua líquida a 100°C con 1 Kg de hielo a 0°C. ¿Cual es la variación de entropía que tiene lugar en este proceso? DATOS: Calor latente de vaporización del agua: 540 cal/g Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g; Calor específico del hielo: 0,50 cal/g.°K; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g.°K; Calor específico del vapor de agua: 0,45 cal/g.°K
- B-08 - Se añaden 20 g de hielo a -14°C a 150 g de agua a 15°C. Determine la temperatura y estado final de la mezcla, así como la variación de entropía en el proceso.  
DATOS: Calor específico del agua líquida = 1 cal/g.°C  
Calor específico del hielo = 0,50 cal/g.°C  
Calor latente de fusión del agua a 1 atm = 80 cal/g
- B-09 - Determine la energía necesaria para calentar una masa de 100 g de hielo que está a una temperatura de 0°C y 1 atm de presión, hasta 4°C si el proceso transcurre a presión constante, calcule también el trabajo realizado y las variaciones de la energía interna y de la entropía en el proceso expresando los resultados en unidades del sistema internacional  
DATOS: Calor latente de fusión del hielo = 80 cal/g; Calor específico del agua líquida = 1 cal/g.°K; Densidad del hielo 0,9 g/cm<sup>3</sup>; Densidad del agua líquida a 4°C = 1 g/cm<sup>3</sup>; 1 atm = 101400 Pa
- B-10 - Para la obtención de cloruro de etilo (CICH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>) se proponen los dos procesos siguientes:  
 $\text{Cl}_2 + \text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CICH}_2 - \text{CH}_3 + \text{HCl}$ ;  $\Delta S = +0,5 \text{ cal/mol.K}$ , a 303°K  
 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CICH}_2 - \text{CH}_3$ ;  $\Delta S = -1,0 \text{ cal/mol.K}$ , a 303°K  
Calcular el  $\Delta H$  para cada una de esas reacciones, así como su carácter exotérmico o endotérmico.  
Establecer si ambos procesos son espontáneos, a 30°C.  
Datos: Energías de disociación de enlace en kcal/mol, a 30°C: Cl-Cl = 58,0; C-H = 99,0; C-Cl = 80,0; Cl-H = 103,0; C=C = 146,0; C-C = 83,0
- B-11 - (\*) En un proceso en continuo de fabricación de yeso hemihidratado, se introducen en un horno, 0,5 t/h de mineral de selenita (sulfato cálcico dihidratado) del 85% de riqueza, con un 10% de humedad y otro 5% de materia inerte, que se calienta exteriormente a la temperatura adecuada.  
1) ¿Escriba la reacción en que se basa el proceso. ¿Cual es la variación de energía libre estándar de la reacción, demuestre que en estas condiciones la reacción no es espontánea?  
2) Cual sería la temperatura mínima para que la reacción sea termodinámicamente posible.

3) Calcule los flujos másico en kg/h de sólidos y de gases que salen del horno y la pureza del yeso hemihidratado considerando que los inertes forman parte del sólido.

DATOS: Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , de la selenita, del yeso hemihidratado y del agua, son respectivamente: -2023 kJ/mol y 194 J/mol K; -1577 kJ/mol y 130 J/mol K; y -286 kJ/mol y 70 J/mol K. Estos valores no varían apreciablemente con la temperatura. Masas atómicas del H; O; S y Ca: 1,0; 16,0; 32,0 y 40,0 g/mol.

B-12 - (\*) El titanio metal se puede obtener a partir del mineral rutilo (dióxido de titanio) mediante los siguientes procesos: a) Reacción en caliente del dióxido de titanio con carbono en presencia de cloro gaseoso, para obtener tetracloruro de titanio volátil, además de otro compuesto X b) El tetracloruro de titanio separado por condensación, se introduce en un reactor donde se vaporiza en presencia de virutas de magnesio metal, obteniéndose titanio en forma de polvo impurificado con un compuesto Y, que se separa fácilmente mediante lavado con agua caliente. Se pide:

- 1) Las reacciones ajustadas que se producen en ambos procesos, identificando los compuestos X e Y
- 2) Calcule los valores de  $\Delta H^\circ$  y de  $\Delta G^\circ$  de la reacción "b"
- 3) Estime cual será la temperatura necesaria para que la reacción del apartado -b- se invierta.

Datos: Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son los siguientes (considere que no varían apreciablemente con la temperatura):

Compuesto	$\Delta H^\circ$ (Kj/mol)	$S^\circ$ (J/mol.°K)
TiCl <sub>4</sub>	- 763,2	253,3
Y	- 641,3	89,6
Ti	---	30,6
Mg	---	32,7

B-13 - En relación con la energía libre estándar de reacción:

- a) Defina dicho concepto.
- b) Defina las condiciones estándar para los estados de la materia: gas, líquido, elementos químicos sólidos y disoluciones.
- c) Calcule los cambios de energía libre estándar para la reacción de combustión del metano(CH<sub>4</sub>).

Datos:  $\Delta G_f^\circ(\text{CH}_4) = - 50,8$  kJ/mol;  $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = - 237,2$  kJ/mol;  $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = - 394,4$  kJ/mol

B-14 - Determinar la entalpía de la reacción de obtención del gas de agua, así como si será o no espontánea a 25°C. La reacción es:  $\text{C}_{\text{GRAFITO}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{GAS}} \rightarrow \text{CO}_{\text{GAS}} + \text{H}_2\text{GAS}$ , ¿Cual será la temperatura mínima a partir de la cual será espontánea?

DATOS:

	C <sub>GRAFITO</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>LIQUIDO</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>GAS</sub>	CO <sub>GAS</sub>	H <sub>2</sub> GAS
$\Delta H^\circ_{\text{FORMACIÓN}}$ (Kj/mol)	0	-285,8	-241,8	-110,5	0
$\Delta S^\circ$ (J/mol.°K)	+ 5,70	69,91	+ 188,80	+ 197,70	+ 130,70

B-15 - La disolución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> en agua es un proceso endotérmico y espontáneo ¿Cuál será el signo de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ ? Justificar la respuesta.

B-16 ¿Qué temperatura mínima se necesita para la reducción del rutilo (TiO<sub>2</sub>) a metal mediante carbón?. Datos: Las entalpías y entropías estándares respectivas del C; CO; Ti y TiO<sub>2</sub> son: 0 kJ/mol y 5,7 J/mol K; -110,5 kJ/mol y 197,7 J/mol K; 0 kJ/mol y 30,6 J/mol K; -944,7 kJ/mol y 50,3 J/mol K.

B-17 - ¿Qué ecuación relaciona las funciones termodinámicas:  $\Delta G^\circ$ ;  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y la temperatura (T) que permite predecir si una reacción es o no espontánea? Ponga un ejemplo característico.

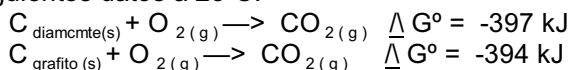
B-18 - ¿Cual es la variación de entropía cuando 1 mol de ácido acético (C<sub>2</sub> O<sub>2</sub> H<sub>4</sub>) se congela?

Datos: Punto de congelación del ácido acético =16,6 °C y  $\Delta H_{\text{FUSIÓN}}$  del ácido acético = 69,0 J/g Masas atómicas de C; O y H : 12 ,0 ; 16, 0 y 1, 0 g/mol respectivamente.

B-19 - Indicar si la reacción de oxidación del monóxido de nitrógeno :  $2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$  es o no espontánea en condiciones estándar. Justificar la respuesta.

DATOS:  $\Delta H_f$  para  $\text{NO}_{(g)}$  y  $\text{NO}_{2(g)}$ : 90,3 y 33,2 kJ/mol, respectivamente;  $\Delta S$ : para  $\text{NO}_{(g)}$ ,  $\text{O}_{2(g)}$  y  $\text{NO}_{2(g)}$ : 210,6; 205,0 y 239,9 J/mol $^\circ\text{K}$ , respectivamente

B-20 - Indicar si la reacción:  $\text{C}_{\text{DIAMANTE(S)}} \rightarrow \text{C}_{\text{GRAFITO(S)}}$  será espontánea en condiciones estándar si conoce los siguientes datos a 25°C:



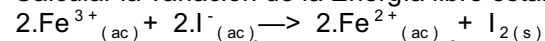
B-21 . El  $\text{CaCO}_{3(s)}$  se descompone térmicamente para dar  $\text{CaO(s)}$  y  $\text{CO}_{2(g)}$ .

a. Calcule el cambio de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48,02 g de  $\text{CO}_2$ .

b. Razone la espontaneidad de una reacción química en función de los posibles valores positivos o negativos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ .

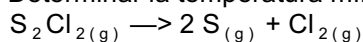
Datos:  $\Delta H_f^\circ \text{CaO(s)} = -635,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_{2(g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{CaCO}_{3(s)} = -1206,9 \text{ kJ/mol}$

B-22 - Calcular la variación de la Energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ) para la reacción siguiente:



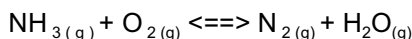
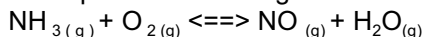
Datos:  $\Delta G^\circ$  para  $\text{Fe}^{3+}_{(ac)}$ ,  $\text{I}^{-}_{(ac)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}_{(ac)}$  son respectivamente -10,5; -51,67 y -84,9 kJ/mol.

B-23 - Determinar la temperatura mínima a la que será espontánea la siguiente reacción:



Datos:  $\Delta H^\circ = 297,2 \text{ kJ}$   $\Delta S^\circ = 227,2 \text{ J/K}$

B-24 - El primer paso para la obtención del ácido nítrico por el método Ostwald es la oxidación del amoníaco a elevada temperatura con oxígeno. Dicha mezcla además de agua, puede producir óxido nítrico o nítrgeno:



Determinar:

1. Las reacciones ajustadas que tienen lugar y calcular las entalpías y entropías de reacción
2. Un aumento de temperatura sobre el equilibrio de las dos reacciones ¿a qué reacción afectaría más y por qué?
3. A 1000 °C ¿cuál es la reacción de oxidación termodinámicamente más favorecida? ¿por qué?
4. Si la reacción que interesa para la obtención de ácido nítrico es la primera y no se viera favorecida termodinámicamente ¿qué se podría hacer para que la mayor parte del amoníaco se transforme en óxido nítrico?

Datos:  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol) para  $\text{NH}_{3(g)}$ ,  $\text{NO}_{(g)}$  y  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  son respectivamente -45,9; 90,3 y -241,8

$\Delta S^\circ$  (J/Kmol) para  $\text{NH}_{3(g)}$ ,  $\text{NO}_{(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ,  $\text{N}_{2(g)}$  y  $\text{O}_{2(g)}$  es 192,5; 210,6; 188,7; 191,5 y 205,0

B-25 - Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno para dar agua y oxígeno a 298 K.

a) Calcule  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  estándar de la reacción.

b) Razone si el peróxido de hidrógeno será estable a 298 K.

DATOS:  $\Delta H_f^\circ$  (kJ / mol)  $\text{H}_2\text{O (l)} = -285,8$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (l)} = -187,8$ .

$\Delta S^\circ$  (J K $^{-1}$  • mol $^{-1}$ ):  $\text{H}_2\text{O (l)} = 69,9$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (l)} = 109,6$ ;  $\text{O}_2 \text{ (g)} = 205,1$ .

B-26 - Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Para una reacción química  $\text{A (g)} + \text{B (g)} \rightleftharpoons \text{C (g)}$ , donde  $\Delta H = -80 \text{ kJ}$  y  $\Delta S = -190 \text{ J.K}^{-1}$ . Calcule cuál es el límite de temperatura a la que se puede trabajar para que la reacción sea espontánea. ¿Qué significan los signos negativos de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$ ?

B-27 - Determinar la variación de entropía para la fusión de un mol de benceno en su punto de fusión (5,48 °C) y a presión normal.

B-28 - El 99% de todas las moléculas de aire puro está formado por moléculas diatómicas de nitrógeno y oxígeno. Justificar por qué, afortunadamente en condiciones estándar no se produce óxido de nitrógeno(II) según la reacción:  $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)}$ .

DATOS:  $\Delta H_f^\circ$ :  $\text{NO}_{(g)} = 90,3 \text{ kJ/mol}$

$\Delta S^\circ$ :  $\text{NO}_{(g)}$ ,  $\text{N}_{2(g)}$  y  $\text{O}_{2(g)}$  es 210,6, 191,5 y 205,0 J/mol.K, respectivamente

B-29 - Dada la siguiente reacción:  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3.\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2.\text{Fe}_{(s)} + 3.\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , que a 25°C tiene una entalpía de reacción de  $\Delta H = -35,1 \text{ KJ}$ . Calcule la temperatura cuando  $\Delta H = -28,5 \text{ [KJ]}$  para esta reacción, a presión constante.

Datos: Calores específicos a presión constante ( $C_p$ ) para  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ;  $\cdot\text{Fe}(\text{s})$ ;  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , respectivamente:  
104,5; 25,5 ; 28,9 y 75,3 j/mol.K

B-30 - Calcular las entalpías de formación del etileno a presión constante y a volumen constante a 17° C y el calor de combustión del etileno a presión constante y a 200°C.

DATOS:  $\Delta H_f^\circ$  del  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_2$ : -241,8, -393,5 kJ/mol.

Calor de combustión el etileno a 17°C: 1393,938 kJ / mol

Calor específico a presión constante del: etileno,  $\text{O}_2$ , agua en estado líquido, agua en estado vapor y  $\text{CO}_2$ , respectivamente: 1,67; 2,09; 4,18; 0,96; 3,5. J /g. °C

El calor de vaporización del agua es 2,257 kJ / g

Masas atómicas C; H; O: respectivamente 12; 1; 16 g/atm -g

$R = 8,314 \text{ J/ K. mol}$



## Grupo A: Primer principio de la termodinámica

**A-01 - Calcular el trabajo de expansión, así como la variación de energía interna que tiene lugar cuando se calienta 1 Kg de hielo desde -2°C hasta 25°C.**

**DATOS:** densidad del hielo a -2°C = 0,915 g/ml ; Densidad del agua a 25°C = 1,000 g/ml ; Calor latente de fusión del hielo = 80 cal/g ; Calor específico del hielo = 0,50 cal/g.°C ; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g°C

### RESOLUCIÓN

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ , donde sabemos que  $\Delta Q$  es la cantidad de calor que se intercambia en el proceso. En este caso, es la suma de la cantidad de calor que hay que suministrarle al hielo para calentarlo desde -2°C hasta 0°C más la cantidad de calor que se necesita para fundirlo más la cantidad de calor que se necesita para calentar el agua, ya en estado líquido, desde 0°C hasta 25°C.

$\Delta W$  es el trabajo de expansión, el cual dado que el proceso tiene lugar a presión constante, es;  $\Delta W = -P \cdot \Delta V$ .

Así, tendremos que:

$$\begin{aligned}\Delta Q_1 &= m \cdot c_e \cdot \Delta T = 1000 \cdot 0,50 \cdot (0 - (-2)) = 1000 \text{ calorías} = + 4180 \text{ Julios} \\ \Delta Q_2 &= m \cdot c_L = 1000 \cdot 80 = 80000 \text{ calorías} = + 334400 \text{ Julios} \\ \Delta Q_3 &= m \cdot c_e \cdot \Delta T = 1000 \cdot 1,00 \cdot (25 - 0) = 25000 \text{ calorías} = + 104500 \text{ Julios}\end{aligned}$$

Por lo que  $\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 = 4180 + 334400 + 104500 = \mathbf{443080 \text{ julios}}$

El trabajo de expansión es:  $\Delta W = -P \cdot \Delta V = -P \cdot (V_2 - V_1)$ , por lo que necesitamos calcular los volúmenes inicial y final de la muestra, los cuales obtenemos a partir de la definición de la densidad:

$$d = \frac{m}{V} \begin{cases} V_{\text{HELO}} = \frac{m}{d} = \frac{1000}{0,915} = 1093 \text{ ml} = 1,093 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ V_{\text{AGUA LIQ}} = \frac{m}{d} = \frac{1000}{1,00} = 1000 \text{ ml} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \end{cases} \quad \text{Y con estos datos podemos calcular ya el trabajo de}$$

expansión, el cual al producirse a la presión constante de 1 atm = 109400 Pascales, es:

$$\Delta W = -P \cdot \Delta V = -109400(1 \cdot 10^{-3} - 1,093 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{+ 10,17 \text{ Julios}}$$

Y así, la variación de energía interna del sistema es:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = \mathbf{443080 + 10,17 = 443090,17 \text{ Julios}}$$

---

**A-02 - Considere la reacción:  $\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HCl}_{(g)}$ ;  $\Delta H = -184,6 \text{ KJ}$ . Si reaccionan en un recipiente 3 moles de  $\text{H}_{2(g)}$  y 5 moles de  $\text{Cl}_{2(g)}$ , manteniendo la presión constante de 1 atm y a la temperatura de 25°C. a) Calcular el trabajo realizado y dar el resultado en julios. b) Calcular la variación de la energía interna del sistema.**

### RESOLUCIÓN

**A)** El trabajo de expansión realizado a presión constante viene dado por la expresión:  $\Delta W = P \cdot \Delta V$ .

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, tenemos que, cuando se completa la misma hay:

Nº moles	$\text{H}_{2(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2 \text{HCl}_{(g)}$	Nº total
Iniciales	3		5		-----	8 moles
Finales	-----		2		6	8 moles

Como vemos, el número total de moles no varía en el transcurso de la reacción por lo que tampoco lo hará el volumen total ocupado.

Así, dado que  $\Delta V = 0$ , resultará que el trabajo de expansión será :  $\Delta W = P \cdot 0 = 0$  **Julios.**, es decir, el sistema no realiza trabajo de expansión al producirse esta reacción.

**B)** Para calcular la variación de energía interna del sistema, le aplicamos al mismo la expresión del primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$  Donde, como acabamos de calcular,  $\Delta W = 0$

Así, nos queda que  $\Delta U = \Delta Q$  Y dado que el calor de reacción a presión constante es la entalpía:  $\Delta Q = \Delta H$ , Cuyo valor nos lo dan, que es:  $\Delta Q = \Delta H = -184,6$  **Kj**,

NOTA

Al darnos el valor de  $\Delta H$  para la reacción, se trata del correspondiente a esa reacción tal y como nos la dan, con el número de moles que figuren en ella.

Este dato de entalpías suele ofrecerse en ocasiones referido a 1 mol ( se expresaría entonces como Kj/mol), y en este caso sí tendríamos que tener en cuenta el número de moles que se formen en la reacción

---

**A-03 - Un haz de electrones de velocidad 80000 Km/s choca contra una lámina de platino de 0,5 g de masa. Sabiendo que la temperatura de esta placa se eleva 60°C durante el primer minuto, calcule:**

**a) La energía cinética de cada electrón.**

**B) La cantidad de calor que absorbe la lámina**

**c) El número de electrones que inciden sobre la lámina en ese tiempo, admitiendo que toda su energía se convierte en calor y éste se emplea solamente en calentar la placa..**

**DATOS:** Masa del electrón:  $9,1 \cdot 10^{-31}$  Kg ; Calor específico del platino:  $C_e = 0,0324$  cal/g.°C ;  
1 cal = 4,18 J , N° de Avogadro:  $6,023 \cdot 10^{23}$  ; Carga del electrón:  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Culombios

RESOLUCIÓN

a) El electrón es una partícula en movimiento, por lo que su energía cinética vendrá dada por:

$$E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \cdot \left( 8 \cdot 10^7 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2 = 2,91 \cdot 10^{-15} \text{ Julios}$$

b) La cantidad de calor que absorbe la lámina de platino será la necesaria para elevar su temperatura esos 60°C, y viene dada por la expresión:

$$\Delta Q = m \cdot c_{\text{espec}} \cdot \Delta T = 0,5 \text{ g} \cdot 0,0324 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 60^\circ \text{K} = 0,972 \text{ calorías} = 4,06 \text{ Julios}$$

c) Si toda la energía cinética de los electrones se transforma en calor esas 0,972 calorías o 4,06 Julios que absorbe la lámina de platino corresponderán a la energía cinética de TODOS los electrones que han chocado contra la placa , y dado que cada electrón llevaba una energía de  $2,91 \cdot 10^{-15}$  Julios, tendremos:

$$\Delta Q_{\text{absorbido por la placa}} = \Delta Q_{\text{cedido por todos los electrones}} = n^\circ \text{ electrones} \cdot E_{\text{cinetica de cada electron}}$$

$$4,06 = n \cdot 2,91 \cdot 10^{-15} \Rightarrow n = \frac{4,06}{2,91 \cdot 10^{-15}} = 1,4 \cdot 10^{15} \text{ electrones}$$

---

**A-04 - Un haz de electrones que llevan una velocidad de  $8 \cdot 10^7$  m/s choca contra una lámina de platino de 0,5 g de masa. Sabiendo que la temperatura de dicha placa se eleva desde 27°C hasta 132°C durante el primer minuto, Calcular : a) energía cinética de cada electrón. b) Variación de la entropía en la lámina de platino. C) Número de electrones que chocan cada segundo con dicha lámina.**

RESOLUCIÓN

La energía que lleva cada electrón (energía cinética) es:

$$A) E_{\text{CINETICA}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot (8 \cdot 10^7)^2; E_{\text{CINETICA}} = 2,91 \cdot 10^{-15} \text{ julios}$$

B) Para calcular la variación de entropía de la lámina de platino se ha de tener en cuenta que se trata de un

proceso en el cual hay variación de temperatura, por lo que la fórmula a emplear es:  $\Delta S = m \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$ , y

$$\text{así: } \Delta S = 0,5 \cdot 0,0324 \cdot \ln \frac{405}{300}; \Delta S = + 4,86 \cdot 10^{-3} \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

C) Para calcular cuantos electrones chocan con la lámina, hemos de calcular la energía total que absorbe ésta, y que es:

$$\Delta Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T; \Delta Q = 0,5 \cdot 0,0324 \cdot (132 - 27) = 1,7 \text{ cal} = 7,11 \text{ julios}$$

Esta cantidad de calor es aportada por los electrones que chocan contra ella, y dado que cada electrón lleva una energía de  $2,91 \cdot 10^{-15}$  julios, el número de ellos que chocarán contra esa lámina durante ese minuto que nos dicen es:

$$n^\circ \text{ electrones} = \frac{7,11}{2,91 \cdot 10^{-15}} = 2,44 \cdot 10^{15} \text{ electrones en un minuto}$$

$$\text{Así, en cada segundo serán: } \frac{2,44 \cdot 10^{15}}{60} = 4,07 \cdot 10^{13} \text{ electrones/segundo}$$

**A-05 - Se tiene una mezcla de dos moles de hidrógeno y un mol de oxígeno a 0°C y 1 atm. Se hace saltar una chispa eléctrica con lo que se forma agua, volviéndose después a las condiciones iniciales de presión y temperatura. Calcular la variación de energía interna que tiene lugar en el proceso.**

RESOLUCIÓN

A) El trabajo de expansión realizado a presión constante viene dado por la expresión:  $\Delta W = - P \cdot \Delta V$ .

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, tenemos que, cuando se completa la misma hay:

Nº moles	2 H <sub>2(g)</sub> +	O <sub>2(g)</sub>	→	2 H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Nº total de moles
Iniciales	2	1	-----		3 moles
Finales	0	0		2	2 moles

Como vemos, el número total de moles varía en el transcurso de la reacción por lo que lo hará también el volumen total ocupado, y teniendo en cuenta que el proceso tiene lugar en Condiciones Normales (1 atm y 0°C), tendremos:

$$V_{\text{INICIAL}} = 3 \cdot 22,4 = 67,2 \text{ litros} = 0,0672 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{FINAL}} = 2 \cdot 22,4 = 44,8 \text{ litros} = 0,0448 \text{ m}^3$$

Así, dado que  $\Delta V = V_{\text{FINAL}} - V_{\text{INICIAL}} = 0,0448 - 0,0672 = - 0,0224 \text{ m}^3$ , resultará que el trabajo de expansión es:  $\Delta W = - P \cdot \Delta V = - 101400 \cdot (-0,0224) = + 2271,36 \text{ Julios}$

B) Para calcular la variación de energía interna del sistema, le aplicamos al mismo la expresión del primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$  Donde, como acabamos de calcular,  $\Delta W = +2271,36 \text{ J}$

Y dado que el proceso tiene lugar a presión constante:  $\Delta Q = \Delta H$ , por lo que si conocemos el  $\Delta H_{\text{FORMACIÓN}}$  del agua: - 288,42 KJ/mol, tendremos que para la reacción dada, en la cual se forman dos moles de agua será:  $2 \text{ H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}_{(g)}; \Delta H = 2 \cdot (- 288,42) = - 576,84 \text{ KJ}$

Así, nos queda:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = - 5768400 + 2271,36; \Delta U = - 574568,6 \text{ julios}$

---

A-06 - Se hace hervir 1 Kg de agua a 100°C y 1 atm. Si se comporta como un gas ideal, Calcular: a) Trabajo exterior en unidades del sistema internacional; b) Variación de la energía interna ; c) Variación de entropía

DATOS: Densidad del agua líquida 1 g/mL ;  
Entalpía de vaporización del agua a 100°C = 539 cal/g  
1 caloría = 4,18 julios  
1 atm = 101400 Pascales

### RESOLUCIÓN

El trabajo exterior es:  $\Delta W = -P \cdot \Delta V$  siendo  $\Delta V = V_{FINAL} - V_{INICIAL}$

El volumen inicial corresponde al volumen que ocupa 1 Kg de agua líquida a 100°C, y se determina teniendo en cuenta la expresión de la densidad:  $d = \frac{m}{V}$  ;  $1 \frac{g}{mL} = \frac{1000 g}{V}$  ; de donde

$$V_{INICIAL} = 1000 \text{ mL} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

El volumen final se calcula teniendo en cuenta que se trata de un gas ideal a 100°C, por lo que utilizaremos la ecuación general de los gases ideales:

$$P \cdot V = \frac{g}{Pm} \cdot R \cdot T ; 1 \cdot V = \frac{1000}{18} \cdot 0,082 \cdot 373 ;$$

$$V_{FINAL} = 1699,23 \text{ Litros} = 1,699 \text{ m}^3$$

La presión (1 atm) en Unidades del S.I. es P = 101400 Pa, por lo que

$$\Delta W = -P \cdot \Delta V = -101400 \cdot (1,699 - 10^{-3}) ; \Delta W = -172.177 \text{ Julios}$$

Para calcular la variación de la energía interna, hemos de aplicar la expresión del Primer Principio de la Termodinámica:  $\Delta U = \Delta H - P \cdot \Delta V$  , siendo  $\Delta H$  la entalpía del proceso, que en este caso al tratarse de un proceso de cambio de estado es:

$$\Delta H = m \cdot c_{LATENTE} \quad \Delta H = 1000 \text{ g} \cdot 539 \text{ cal/g} = 539.000 \text{ calorías} = 539000 \cdot 4,18 = 2253020 \text{ J}$$

Por tanto:  $\Delta U = 2253020 - 172177 = 2080843 \text{ Julios}$

La variación de entropía se determina teniendo en cuenta que se trata de un proceso que transcurre a Temperatura constante, por lo que es:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{m \cdot c_{LATENTE}}{T} \quad \Delta S = \frac{1000 \cdot 539}{373} = +1445,04 \frac{\text{calorías}}{^\circ K}$$

---

A-07 - El carborundo (carburo de silicio), es un producto de gran aplicación industrial como abrasivo debido a su elevada dureza. Se puede obtener por reducción de una mezcla estequiométrica de carbono y de sílice a alta temperatura ¿Se produce el producto en condiciones estándar?

DATOS:  $\Delta H_f$  para sílice, carbono, carborundo y monóxido de carbono; -910,8; 0; -65,3 y -110,5 kJ/mol respectivamente.  $\Delta S^\circ$  para sílice, carbono, carborundo y monóxido de carbono; 41,8; 5,7; 16,6 y 197,7 J/(mol·K) respectivamente.

Considere que estos valores no varían notablemente con la temperatura

### RESOLUCIÓN

La reacción de formación del carborundo es:  $3 \cdot C + SiO_2 \rightarrow C Si + 2 \cdot CO$

Para ver las condiciones en las cuales se produce, debemos calcular el valor de  $\Delta G$ , y si es negativo, la reacción se producirá espontáneamente.

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  por lo que debemos calcular los valores de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = \Delta H_{\text{CSi}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}} - \Delta H_{\text{SiO}_2} - 3 \cdot \Delta H_{\text{C}} = -65,3 + 2 \cdot (-110,5) - (910,8)$$

$$\Delta H = + 624,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = \Delta S_{\text{CSi}} + 2 \cdot \Delta S_{\text{CO}} - \Delta S_{\text{SiO}_2} - 3 \cdot \Delta S_{\text{C}} = +16,6 + 2 \cdot 197,7 - 41,8 - 3 \cdot 5,7 =$$

$$\Delta S = + 353,1 \text{ J/}^\circ\text{K}$$

La temperatura a partir de la cual el proceso es espontáneo es aquella para la cual  $\Delta G = 0$ , es decir:

$$0 = 624500 - T \cdot 353,1; \quad T = \frac{624500}{353,1} \implies T = 1768,6 \text{ }^\circ\text{K} = 1495,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

En condiciones estándar (1 atm y 25°C) el valor de  $\Delta G$  es:

$$\Delta G = 624500 - 298 \cdot 353,1 \implies \Delta G = + 519276,1 \text{ J} = + 519,27 \text{ KJ}$$

Puesto que es un valor positivo, **LA REACCIÓN NO ES ESPONTÁNEA EN CONDICIONES ESTÁNDAR**

---

---

## Grupo B: Segundo principio de la termodinámica

**B-01 - ¿Qué ecuación relaciona las funciones termodinámicas:  $\Delta G^\circ$ ;  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y la temperatura (T) que permite predecir si una reacción es o no espontánea?. Ponga un ejemplo característico.**

RESOLUCIÓN

La ecuación fundamental de la termodinámica:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ . La espontaneidad de la reacción se produce cuando  $\Delta G^\circ < 0$ , lo cual está favorecido cuando una reacción es exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) y tiene  $\Delta S^\circ > 0$ , o bien cuando la combinación de los valores de éstas con T nos dé un valor para  $\Delta G^\circ < 0$ ,

**B-02 - Conteste de modo razonado a las siguientes preguntas:**

- a) **Qué valores tienen que tener las magnitudes termodinámicas para que una reacción sea espontánea?**  
B) **¿Podría lograrse mediante calentamiento que una reacción no espontánea a 25°C fuese espontánea a una temperatura más alta?**

RESOLUCIÓN:

- a) La espontaneidad de una reacción cualquiera viene determinada por el valor de la energía libre, cuyo valor viene dado por la expresión :  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Los valores que puede tomar son:

$\Delta G < 0$  El proceso es espontáneo en esas condiciones

$\Delta G = 0$  El proceso se encuentra en equilibrio

$\Delta G > 0$  El proceso espontáneo es el proceso contrario al propuesto.

Por tanto, para que un proceso sea espontáneo, el valor de la Energía libre,  $\Delta G$  ha de ser negativo, lo cual depende tanto del valor de  $\Delta H$  como del de  $\Delta S$ , pues T es siempre positivo (Temperatura absoluta), a saber:

$\Delta H$  : su variación depende fundamentalmente de los enlaces rotos y formados en el proceso. En general podemos decir que cualquier proceso evolucionará siempre que sea posible hacia estados de menor contenido energético, por lo que un valor negativo de  $\Delta H$  favorece la tendencia de una reacción a producirse espontáneamente, ya que hace que el valor de  $\Delta G$  sea más negativo

$\Delta S$  : El  $\Delta S$  se incluye la influencia de la entropía, que es una medida del desorden del sistema, y sabemos que cualquier evolución de un sistema es tanto más probable cuanto más aumente el desorden del mismo. La evolución de este término puede evaluarse cualitativamente teniendo en cuenta que viene favorecido ya sea por el aumento del número de especies químicas presentes o por la disminución de la rigidez de los enlaces. Menor en los gases que en los líquidos y en éstos que en los sólidos, por ello podemos establecer dos puntos de referencia:

a) Si el número de especies químicas existentes en los productos de la reacción es mayor que en los reactivos, será también mayor el desorden, por lo que contribuirá a un aumento de la entropía ( $\Delta S$ ) y con ello, a una disminución de la Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )

b) El otro factor que nos puede indicar las variaciones de entropía es la libertad de movimientos de los átomos dentro de la molécula. Así, cuanto más rígidos sean los enlaces dentro de una molécula, menos libertad de movimientos tendrán los átomos que la formen. Por ello, la entropía de un sistema aumentará cuando al producirse la reacción se formen enlaces menos rígidos. En general se puede decir que en el paso de sólido a líquido y de este a vapor, disminuye la rigidez de los enlaces, por lo que aumentará la entropía ( $\Delta S$ ) y por tanto disminuirá la Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )

- b) Si tenemos en cuenta la expresión que nos da el valor de la Energía libre :  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  y si sabemos que el proceso no es espontáneo:  $\Delta G > 0$  pueden darse varias posibilidades:

- 1)  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$  en este caso sea cual sea el valor de T, siempre obtendremos un valor de  $\Delta G > 0$ , por lo que en este caso siempre será espontáneo el proceso contrario
- 2)  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$  en este caso, sea cual sea el valor de T, siempre obtendremos un valor de  $\Delta G < 0$  por lo que este proceso será siempre espontáneo
- 3)  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$  Para que el proceso sea espontáneo:  $\Delta G < 0$  ha que cumplirse que:  $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$  En este caso puede suceder que a temperatura baja suceda que  $\Delta H > T \cdot \Delta S$ , por lo que  $\Delta G$  será mayor de cero (positivo), por lo que el proceso no es espontáneo, pero si la temperatura aumenta hasta que su valor haga que  $\Delta H < T \cdot \Delta S$ , resultará que  $\Delta G$  será menor de cero (negativo) y el proceso es ya espontáneo.

Por tanto, sí puede darse el caso indicado, y será cuando se trate de un proceso en el cual  $\Delta H$  sea positivo (reacción endotérmica) y  $\Delta S$  sea también positivo, por lo que el valor global (positivo o negativo) dependerá de la Temperatura absoluta a la cual tenga lugar el proceso ya que tiene que cumplirse que el valor de la Energía libre sea:  $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$  y por tanto:  $\Delta H < T \cdot \Delta S$ , de donde deducimos que para que el

proceso sea espontáneo, el valor de la temperatura absoluta debe ser: 
$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

**B-03 - Indique, razonando la respuesta, en cada caso, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:**

- a) La entalpía estándar de formación del Hg(s) es cero.
- b) Todas las reacciones químicas en las que  $\Delta G < 0$  son muy rápidas.
- c) La absorción de calor por parte de un sistema contribuye al aumento de su energía interna

RESOLUCIÓN

- A) **FALSA: La Entalpía estandar de formación:** Es la variación de entalpía que se produce cuando se forma una sustancia a partir de sus elementos en su forma más estable en condiciones estándar (25°C y 1 atm). Por convenio se establece que la entalpía estándar de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar (25°C y 1 atm) es cero. Dado que el mercurio en esas condiciones es líquido, **la entalpía estándar de formación del Hg(s) (SÓLIDO) no es cero**
- B) **FALSA:** La Energía libre de Gibbs:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  es una función de estado que engloba las dos variables termodinámicas que nos indican la viabilidad o no de un proceso:  $\Delta H$  e  $\Delta S$  los cuales hemos de tener en cuenta para poder afirmar si un proceso va a evolucionar espontáneamente o no sin más que tener en cuenta su valor, el cual será tanto más espontaneo cuanto más negativo sea. La velocidad de reacción depende de otros muchos factores: estado físico de los reactivos, temperatura, tipo de enlace, etc, por lo que las variaciones de la energía libre de Gibbs;  $\Delta G$  no nos indican por sí solas la velocidad de reacción
- C) **VERDADERO** La energía interna de un sistema (**U**) está asociada a la composición de las sustancias que lo forman. Depende de la masa del sistema, de los enlaces entre átomos, de la temperatura, etc. Podemos decir que **"Es la energía total almacenada dentro del sistema"**. Es una función de estado, por lo que sus variaciones dependen exclusivamente de los estados inicial y final del sistema. Además, es una variable extensiva, pues depende de la cantidad de materia.

Sus variaciones vienen regidas por el primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$  es decir, que la variación de la energía interna del sistema (**U**) es igual al calor absorbido por el sistema (**Q**) mas el trabajo realizado por el mismo (**W**). Por tanto, cualquier intercambio de calor o de trabajo realizado por o sobre el sistema llevará como consecuencia una variación de su energía interna, EXCEPTO si las variaciones de calor se compensan exactamente con las del trabajo.

**B-04 - Un motor que funciona según el ciclo de Carnot tiene su foco caliente a una temperatura de 127°C, y toma del mismo 100 calorías cediendo 80 calorías al foco frío. Determinar el rendimiento de dicho motor y la temperatura a la que opera en foco frío.**

RESOLUCIÓN

En el ciclo de Carnot, la relación entre las temperaturas de los focos caliente y frío y las cantidades de calor absorbida del foco caliente y cedida al foco frío, y que a la vez nos dan el rendimiento del motor son:

$$\frac{Q_{\text{GANADO}} - Q_{\text{CEDIDO}}}{Q_{\text{GANADO}}} = \frac{T_{\text{CALIENTE}} - T_{\text{FRÍO}}}{T_{\text{CALIENTE}}} = \text{RENDIMIENTO}$$

$$\text{RENDIMIENTO} = \frac{100 - 80}{100} = 0,2 ; \text{RENDIMIENTO} = 20\%$$

Para calcular la temperatura del foco frío:

$$\frac{100 - 80}{100} = \frac{400 - T_{\text{FRÍO}}}{400} \Rightarrow T_{\text{FRÍO}} = 320^{\circ} \text{K} = 47^{\circ} \text{C}$$

**B-05 - Determine las variaciones de calor, trabajo de expansión, energía interna y entropía, que tiene lugar al fundirse 1 mol de hielo a 0°C y 1 atm.**

**DATOS:** Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g . Densidad del hielo: 0,984 Kg/litro. Densidad del agua líquida: 1 g/ml

RESOLUCIÓN

Se trata de un proceso reversible y que, además, transcurre a temperatura constante, por lo que la variación de calor es  $\Delta Q = m \cdot c_{\text{LATENTE}} = 18.80 = 1440 \text{ calorías} = 6019,2 \text{ julios}$

Para determinar el trabajo de expansión hemos de calcular el volumen de la muestra inicial: (18 g de hielo) y de la muestra al final del proceso (18 g de Agua líquida) partiendo de la densidad de ambos:

$$d = \frac{\text{masa}}{\text{Volumen}} ; V = \frac{\text{masa}}{d} ; \begin{cases} V_{\text{HIELO}} = \frac{18 \text{ g}}{0,984 \text{ g/ml}} = 18,3 \text{ ml} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \\ V_{\text{AGUA L}} = \frac{18 \text{ g}}{1,0 \text{ g/ml}} = 18,0 \text{ ml} = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \end{cases}$$

por lo que el trabajo de expansión será:

$$\Delta W = -P \cdot \Delta V = -101400 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot (1,80 \cdot 10^{-5} - 1,83 \cdot 10^{-5}) \text{ m}^3 = +0,030 \text{ julios}$$

Y la variación de energía interna la obtenemos de la aplicación de la expresión del primer principio de la

termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 6019,2 + 0,030 = +6019,23 \text{ julios}$

Para calcular la variación de entropía, hemos de tener en cuenta que al tratarse de un cambio de estado, se realiza a temperatura constante, por lo que la variación de entropía vendrá dada por la expresión:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{m \cdot c_{\text{LATENTE}}}{T}$$

La cantidad de calor intercambiado la hemos calculado ya antes: 1440 calorías

Por lo que la variación de entropía será:  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{+1440 \text{ cal}}{273^{\circ} \text{K}} = +5,27 \frac{\text{cal}}{^{\circ} \text{K}}$

**B-06 - Calcular la variación de energía interna y de entropía que se produce cuando se evaporan 50,0 g de octano a 125,6 °C y 1 atm, sabiendo que el calor molar de vaporización del octano a 125,6°C es**



9221 cal y que la densidad del octano líquido es 0,98 g/ml.

### RESOLUCIÓN

Para determinar la variación de energía interna hemos de tener en cuenta la expresión del primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W \Rightarrow \Delta U = \Delta Q - P\Delta V$  En la que hemos de determinar tanto la

variación del calor de reacción:  $\Delta Q$  como el trabajo de expansión:  $P\Delta V$

Para el cálculo del calor de reacción hemos de tener en cuenta que se evaporan 50,0 g, que el calor molar de vaporización es 9221 cal y que la masa molar del octano:  $C_8H_{18}$  es 114; así:

$\Delta Q = 9221 \cdot \frac{50,0}{114} = 4044,30 \text{ calorías} = 16905,17 \text{ Julios}$  Calor éste que es POSITIVO, ya que se trata de una calor recibido por el sistema.

Para la determinación del trabajo de expansión hemos de calcular los volúmenes inicial y final del octano.

Para el volumen inicial hemos de tener en cuenta que se trata de un líquido cuya densidad es 0,98 g/ml, por lo

que será:  $d = \frac{\text{masa}}{\text{Volumen}}$ ;  $V = \frac{\text{Masa}}{\text{densidad}} = \frac{50,0}{0,98} = 51,02 \text{ ml} = 5,102 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

Para el cálculo del volumen final le aplicamos la ecuación general de los gases ideales:

$P \cdot V = \frac{g}{P_m} \cdot R \cdot T \Rightarrow 1 \cdot V = \frac{50,0}{114} \cdot 0,082 \cdot 398,6 \Rightarrow V = 14,33 \text{ litros} = 0,01433 \text{ m}^3$

Teniendo en cuenta que la presión es 1 atm = 101400 Pascales, el trabajo de expansión en este proceso es:

$\Delta W = - P\Delta V = - 101400 \cdot (0,01433 - 5,102 \cdot 10^{-5}) = - 1447,89 \text{ Julios}$

Y por tanto, la variación de la energía interna es:

$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 16905,17 - 1447,89 = +15457,28 \text{ Julios}$

Para calcular la variación de entropía hemos de tener en cuenta que se trata de un proceso que tiene lugar a temperatura constante, por lo que la variación de entropía vendrá dada por la expresión:

$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{+ 4044,30 \text{ cal}}{398,6 \text{ }^\circ\text{K}} = + 10,14 \text{ cal/}^\circ\text{K}$

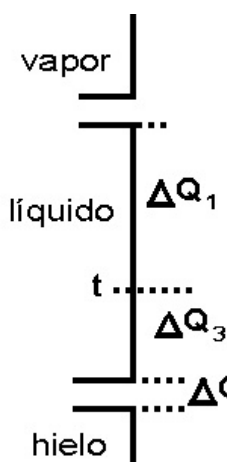
---

**B-07 - Calcular la temperatura final de la mezcla obtenida con 1 Kg de agua líquida a 100°C con 1 Kg de hielo a 0°C. ¿Cual es la variación de entropía que tiene lugar en este proceso?**

**DATOS: Calor latente de vaporización del agua: 540 cal/g Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g; Calor específico del hielo: 0,50 cal/g.°K; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g.°K; Calor específico del vapor de agua: 0,45 cal/g.°K**

### RESOLUCIÓN

Suponemos que esta mezcla queda como agua líquida, a una temperatura “t” comprendida entre 0°C y 100°C.



En este caso, el calor cedido por el agua líquida al enfriarse desde 100°C hasta la temperatura t (etapa Q<sub>1</sub>) ha de ser igual al calor absorbido por el hielo al fundirse (Etapa Q<sub>2</sub>) más el calor que necesita este hielo, una vez fundido, para pasar desde agua líquida a 0°C hasta la temperatura T (Etapa (Q<sub>3</sub>)).

$$\Delta Q_{\text{AGUA LÍQUIDA}} = \Delta Q_{\text{HIELO}} \implies \Delta Q_1 = \Delta Q_2 + \Delta Q_3$$

$$1000 \cdot 1 \cdot (100 - t) = 1000 \cdot 80 + 1000 \cdot 1 \cdot (t - 0); \quad t = \frac{20000}{2000} = 10^\circ\text{C}$$

b) La variación de entropía total será la suma de la que tiene lugar en las tres etapas:

- **Etapa 1:** Tiene lugar con variación de temperatura: desde los 100°C iniciales hasta la temperatura final de 10°C:

$$\Delta S_1 = m \cdot c_{\text{especifico}} \cdot \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = 1000 \cdot 1 \cdot \ln \frac{283}{373} = -276,13 \frac{\text{CAL}}{^\circ\text{K}}$$

- **Etapa 2:** Es el cambio de estado (fusión del hielo) el cual transcurre a temperatura constante de 0°C = 273°K

$$\Delta S_1 = \frac{m \cdot c_{\text{latente}}}{T} = \frac{1000 \cdot (+80)}{273} = +293,04 \frac{\text{CAL}}{^\circ\text{K}}$$

- **Etapa 3:** Tiene lugar con variación de temperatura: desde los 0°C en que se encuentra el agua procedente del hielo recién fundido y los 10°C que es la temperatura final:

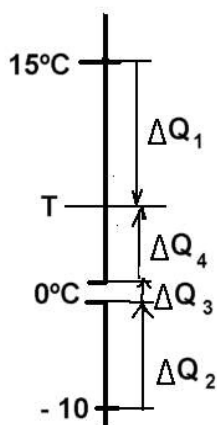
$$\Delta S_1 = m \cdot c_{\text{especifico}} \cdot \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = 1000 \cdot 1 \cdot \ln \frac{283}{273} = +35,98 \frac{\text{CAL}}{^\circ\text{K}}$$

**B-08 - Se añaden 20 g de hielo a -14°C a 150 g de agua a 15°C. Determine la temperatura y estado final de la mezcla, así como la variación de entropía en el proceso.**

**DATOS:** Calor específico del agua líquida = 1 cal/g.°C  
 Calor específico del hielo = 0,50 cal/g.°C  
 Calor latente de fusión del agua a 1 atm = 80 cal/g

RESOLUCIÓN:

Al mezclar esas dos cantidades, dado que se trata de un proceso adiabático, sin intercambio de calor con el exterior, se ha de cumplir que  $\Delta Q = 0$ .



En el proceso global, el agua líquida se enfriará, cediendo calor al hielo, el cual se va a fundir para, posteriormente y ya en estado líquido, aumentar su temperatura hasta la temperatura T, cuyo valor suponemos que se encuentra entre 0 y 15°C

$$\text{Así, tendremos: } \Delta Q_1 (\text{AGUA}) + \Delta Q_2 (\text{CALENT. HIELO}) + \Delta Q_3 (\text{FUS. HIELO}) + \Delta Q_4 (\text{CALENT. AGUA}) = 0$$

$$150 \cdot 1 \cdot (T - 15) + 20 \cdot 0,48 \cdot (0 - (-14)) + 20 \cdot 80 + 20 \cdot 1 \cdot (T - 0) = 0 \text{ de donde: } T = 3^\circ\text{C}$$

**Por tanto tendremos 170 g de agua líquida a 3°C**

Para determinar la variación de la entropía, hemos de tener presente que el calor se intercambia en cuatro etapas, la Etapa 3 es un cambio de estado, el cual tiene lugar a temperatura constante, por lo que la expresión que hemos de emplear para determinar la

variación de entropía es:  $\Delta S = \frac{m \cdot C_{\text{LATENTE}}}{T}$ , mientras que en las otras tres etapas el intercambio de calor se produce con variación de la temperatura, por lo que la expresión a utilizar en ellas debe ser:

$\Delta S = m \cdot C_{\text{ESPECIF}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$ , y la variación total de la entropía será la suma de las variaciones producidas en estas cuatro etapas.

$$\text{Etapa 1: } \Delta S_1 = 150 \cdot 1 \cdot \ln \frac{276}{288} = -6,384 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\text{Etapa 2: } \Delta S_2 = 20 \cdot 0,5 \cdot \ln \frac{273}{259} = +0,526 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\text{Etapa 3: } \Delta S_3 = \frac{20 \cdot 80}{273} = +5,861 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\text{Etapa 4: } \Delta S_4 = 20 \cdot 1 \cdot \ln \frac{276}{273} = +0,219 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\text{Por tanto: } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = -6,384 + 0,526 + 5,861 + 0,219 = +0,222 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\Delta S = +0,222 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

Y por tanto, la entropía total de esta mezcla será la suma de las tres variaciones:

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -276,13 + 293,04 + 35,98 = +52,89 \frac{\text{CALORIAS}}{^\circ\text{K}}$$

**B-09 - Determine la energía necesaria para calentar una masa de 100 g de hielo que está a una temperatura de 0°C y 1 atm de presión, hasta 4°C si el proceso transcurre a presión constante, calcule también el trabajo realizado y las variaciones de la energía interna y de la entropía en el proceso expresando los resultados en unidades del sistema internacional**

**DATOS:** Calor latente de fusión del hielo = 80 cal/g ;  
 Calor específico del agua líquida = 1 cal/g.°K ;  
 Densidad del hielo 0,9 g/cm<sup>3</sup> ;  
 Densidad del agua líquida a 4°C = 1 g/cm<sup>3</sup> ;  
 1 atm = 101400 Pa

RESOLUCIÓN

El calor empleado en todo el proceso será el necesario para fundir el hielo más el que se necesita después para calentar esa masa de agua desde 0°C hasta 4°C:

$$\Delta Q_{\text{FUSIÓN}} = m \cdot C_{\text{LATENTE}} = 100 \text{g} \cdot 80 \text{ cal/g} = 8000 \text{ cal}$$

$$\Delta Q_{\text{AGUA}} = m \cdot C_{\text{LATENTE}} \cdot (T_2 - T_1) = 100 \text{g} \cdot 1 \text{ cal/g.}^\circ\text{K} \cdot (277 - 273)^\circ\text{K} = 400 \text{ cal}$$

Por tanto, el calor necesario será:  $\Delta Q_{\text{TOTAL}} = 8000 + 400 = 8400 \text{ CALORÍAS} = 8400 \cdot 4,18 = + 35112 \text{ julios}$

$$\Delta Q_{\text{TOTAL}} = + 35112 \text{ julios}$$

Para calcular los volúmenes del hielo y del agua líquida, hemos de tener en cuenta la expresión de la

$$\text{densidad: } d = \frac{\text{masa}}{\text{Volumen}} \Rightarrow \text{Volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} ;$$

así, para el hielo:  $V_{\text{HIELO}} = \frac{100\text{g}}{0,9 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 111,11 \text{ mL} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

Para el agua líquida:  $V_{\text{AGUALIQ}} = \frac{100\text{g}}{1,0 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 100,00 \text{ mL} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

El trabajo de expansión es:  $\Delta W = -P \cdot \Delta V = -101400 \cdot (1 \cdot 10^{-4} - 1,11 \cdot 10^{-4}) = +1,11 \text{ Julios}$

$$\Delta W_{\text{TOTAL}} = +1,11 \text{ julios}$$

De acuerdo con la expresión del primer principio:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = +35112 + 1,11 = 35113,11 \text{ Julios}$

$$\Delta U = +35113,11 \text{ Julios}$$

La variación de entropía tiene lugar en dos etapas, la primera de las cuales, fusión del hielo, tiene lugar a temperatura constante, por lo que :

Etapas 1:  $\Delta S_1 = \frac{100 \cdot 80}{273} = +29,30 \text{ cal/}^\circ\text{K} = 29,30 \text{ cal/}^\circ\text{K} \cdot 4,18 \text{ J/cal} = +122,49 \text{ Jul/}^\circ\text{K}$

Etapas 2:  $\Delta S_2 = 100 \cdot 1 \cdot \ln \frac{277}{273} = +1,45 \text{ cal} = 1,45 \text{ cal/}^\circ\text{K} \cdot 4,18 \text{ J/cal} = +6,06 \text{ Jul/}^\circ\text{K}$

Y por tanto, la variación total de entropía en el proceso será:

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = +122,49 + 6,06 = +128,55 \text{ J/}^\circ\text{K} ;$$

$$\Delta S = +128,55 \text{ Julios/}^\circ\text{K}$$

**B-10 - Para la obtención de cloruro de etilo ( $\text{CICH}_2 - \text{CH}_3$ ) se proponen los dos procesos siguientes:**



Calcular el  $\Delta H$  para cada una de esas reacciones, así como su carácter exotérmico o endotérmico.

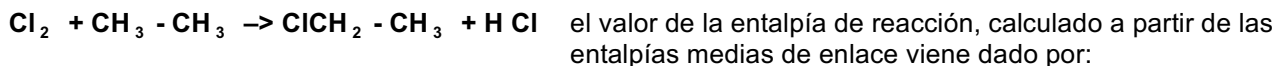
Establecer si ambos procesos son espontáneos, a  $30^\circ\text{C}$ .

Datos: Energías de disociación de enlace en kcal/mol, a  $30^\circ\text{C}$ : Cl-Cl = 58,0; C-H = 99,0; C-Cl = 80,0; Cl-H = 103,0; C=C = 146,0; C-C = 83,0

## RESOLUCIÓN

Para establecer la espontaneidad de ambas reacciones hemos de tener en cuenta que viene dada por el valor de la energía libre:  $\Delta G$ , y esta se calcula por la fórmula:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , por tanto, hemos de calcular el valor de la entalpía ( $\Delta H$ ) para ambas reacciones, dado que conocemos el valor de la entropía ( $\Delta S$ ) y la temperatura T:  $30^\circ\text{C} = 303^\circ\text{K}$ . El proceso será espontáneo siempre que se cumpla que  $\Delta G < 0$

### 1ª REACCIÓN:



$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}}$$

Deben romperse todos los enlaces presentes en los reactivos, que son:

1 enlace Cl - Cl =>  $\Delta H = 58,0 \text{ Kcal}$

1 enlace C - C =>  $\Delta H = 83,0 \text{ Kcal}$

6 enlaces C - H =>  $\Delta H = 6 \cdot 99,0 = 594,0 \text{ Kcal}$

Total enlaces rotos:  $58 + 83 + 594 = 735 \text{ Kcal}$

Y se formarán todos los enlaces presentes en los productos de reacción:

1 enlace C - Cl =>  $\Delta H = 80 \text{ Kcal}$

5 enlaces C - H =>  $\Delta H = 5.99 = 495 \text{ Kcal}$

1 enlace C - C =>  $\Delta H = 83,0 \text{ Kcal}$

1 enlace Cl - H =>  $\Delta H = 103 \text{ Kcal}$

Total enlaces formados =  $80 + 495 + 83 + 103 = 761 \text{ Kcal}$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}} = 735 - 761 = -26 \text{ Kcal}$$

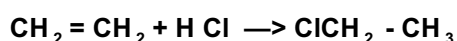
**$\Delta H = -26 \text{ Kcal/mol}$ . Es, por tanto, un proceso exotérmico**

Por tanto el valor de la energía libre ( $\Delta G$ ) para esta primera reacción es:

$$: \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -26000 - 303 \cdot 0,5 = -26151,5 \text{ cal/mol} = -26,15 \text{ Kcal/mol}$$

**$\Delta G = -26,15 \text{ Kcal/mol}$  es decir, se trata de un proceso espontáneo**

## 2ª REACCIÓN:



el valor de la entalpía de reacción, calculado a partir de las entalpías medias de enlace viene dado por:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}}$$

Deben romperse todos los enlaces presentes en los reactivos, que son:

1 enlace Cl - H =>  $\Delta H = 103 \text{ Kcal}$

1 enlace C = C =>  $\Delta H = 146 \text{ Kcal}$

4 enlaces C - H =>  $\Delta H = 4.99,0 = 396,0 \text{ Kcal}$

Total enlaces rotos:  $103 + 146 + 396 = 645 \text{ Kcal}$

Y se formarán todos los enlaces presentes en los productos de reacción:

1 enlace C - Cl =>  $\Delta H = 80 \text{ Kcal}$

5 enlaces C - H =>  $\Delta H = 5.99 = 495 \text{ Kcal}$

1 enlace C - C =>  $\Delta H = 83,0 \text{ Kcal}$

Total enlaces formados =  $80 + 495 + 83 = 658 \text{ Kcal}$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}} = 645 - 658 = -13 \text{ Kcal}$$

**$\Delta H = -13 \text{ Kcal/mol}$ . Es también, un proceso exotérmico**

Por tanto el valor de la energía libre ( $\Delta G$ ) para esta primera reacción es:

$$: \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -13000 - 303 \cdot (-31,0) = -3607 \text{ cal/mol} = -3,607 \text{ Kcal/mol}$$

**$\Delta G = -3,607 \text{ Kcal/mol}$  es decir, se trata también de un proceso espontáneo**

**B-11 - (\*)** En un proceso en continuo de fabricación de yeso hemihidratado, se introducen en un horno, 0,5 t/h de mineral de selenita (sulfato cálcico dihidratado) del 85% de riqueza, con un 10% de humedad y otro 5% de materia inerte, que se calienta exteriormente a la temperatura adecuada.

1) ¿Escriba la reacción en que se basa el proceso. ¿Cual es la variación de energía libre estándar de la reacción, demuestre que en estas condiciones la reacción no es espontánea?

2) Cual sería la temperatura mínima para que la reacción sea termodinámicamente posible.

3) Calcule los flujos másico en kg/h de sólidos y de gases que salen del horno y la pureza del yeso hemihidratado considerando que los inertes forman parte del sólido.

**DATOS:** Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , de la selenita, del yeso hemihidratado y del agua, son respectivamente: -2023 kJ/mol y 194 J/mol K; -1577 kJ/mol y 130 J/mol K; y -286 kJ/mol y 70 J/mol K. Estos valores no varían apreciablemente con la temperatura. Masas atómicas del H; O; S y Ca: 1,0; 16,0; 32,0 y 40,0 g/mol.

## RESOLUCIÓN

La reacción de deshidratación de la selenita es:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$

Para calcular el valor de  $\Delta G^\circ$ , hemos de utilizar la ecuación fundamental de la termodinámica :

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

Los valores de estas dos variables  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  los deducimos a partir de los datos que nos ofrecen ya que en ambos casos se trata de variables de estado, por lo que para ambas se cumple que:

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta H^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H^\circ_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = -1577 + \frac{3}{2} \cdot (-286) - (-2023) = +17 \text{ Kj}; \Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = +17000 \text{ Julios}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta S^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S^\circ_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = 130 + \frac{3}{2} \cdot 70 - 194; \Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = +41 \text{ Julios/}^\circ\text{K}$$

Y por tanto:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = +17000 - 298 \cdot 41; \Delta G^\circ = +4782 \text{ Julios/mol}$

Por lo que como  $\Delta G^\circ > 0$  la reacción no es termodinámicamente posible (espontánea)

B) Para que la reacción fuera espontánea en esas condiciones debería cumplirse que  $\Delta G^\circ < 0$ , por lo que será espontánea para cualquier temperatura superior a aquella en la cual  $\Delta G^\circ = 0$ , por tanto, tendremos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ; 0 = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ; 0 = +17000 - T \cdot 41; \implies T = 414,6^\circ\text{K} = 141,6^\circ\text{C}, \text{ por lo que la}$$

reacción **es espontánea para  $T > 414,6^\circ\text{K} = 141,6^\circ\text{C}$**

C) Para calcular los flujos másicos de salida hemos de tener en cuenta que en el horno solamente entra el mineral (500 Kg/h) el cual se descompone y sale en forma de gas (vapor de agua) tanto la humedad que lleva como el agua procedente de la reacción de descomposición de la selenita, mientras que en forma sólida salen el yeso hemihidratado y las impurezas que llevaba el mineral. Tanto el yeso que sale como el agua procedente de la reacción las obtenemos a partir de la estequiometría de la reacción, que es:

	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} +$	$\frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$
Cantidades estequiométricas	1 mol = 172 g	1 mol = 145 g	3/2 mol = 27 g
Cantidades reaccionantes	425 Kg	X	Y

$$\text{De donde: } X = \frac{425 \cdot 145}{172} = 358,29 \text{ Kg de yeso que se obtiene}$$

$$Y = \frac{425 \cdot 27}{172} = 66,71 \text{ Kg de agua que se obtienen en la reacción}$$

Mineral de entrada 500 Kg/h	Productos que salen	
Selenita (85%) = 425 Kg/h Humedad (10%) = 50 Kg/h Inertes (5%) = 25 Kg/h	<b>SÓLIDOS</b> Yeso = 358,29 Kg/h Inertes = 25 Kg/h <b>TOTAL SÓLIDOS: 383,29 Kg/h</b>	<b>GASES: Vapor de agua</b> De la humedad = 50,00 Kg/h De la reacción = 66,71 Kg/h <b>TOTAL GASES: 116,71 Kg/h</b>

Por tanto la pureza del yeso obtenido es:  $\% \text{ pureza} = \frac{358,29}{383,29} \cdot 100 = 93,48\% \text{ de pureza}$

**B-12 - (\*)** El titanio metal se puede obtener a partir del mineral rutilo (dióxido de titanio) mediante los siguientes procesos: a) Reacción en caliente del dióxido de titanio con carbono en presencia de cloro gaseoso, para obtener tetracloruro de titanio volátil, además de otro compuesto X b) El tetracloruro de titanio separado por condensación, se introduce en un reactor donde se vaporiza en presencia de virutas de magnesio metal, obteniéndose titanio en forma de polvo impurificado con un compuesto Y, que se separa fácilmente mediante lavado con agua caliente. Se pide:

1) Las reacciones ajustadas que se producen en ambos procesos, identificando los compuestos X e Y.

2) Calcule los valores de  $\Delta H^\circ$  y de  $\Delta G^\circ$  de la reacción "b"

3) Estime cual será la temperatura necesaria para que la reacción del apartado -b- se invierta.

**Datos:** Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son los siguientes (considere que no varían apreciablemente con la temperatura):

Compuesto	$\Delta H^\circ$ (Kj/mol)	$S^\circ$ (J/mol.°K)
TiCl <sub>4</sub>	- 763,2	253,3
Y	- 641,3	89,6
Ti	---	30,6
Mg	---	32,7

**RESOLUCIÓN:**

1) Las reacciones que tienen lugar son: a)  $\text{TiO}_2 + \text{C} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$  ;  
El compuesto X es **CO<sub>2</sub>**

B)  $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$  : El compuesto Y es **MgCl<sub>2</sub>**

**B)** Para determinar el valor de  $\Delta H^\circ$  para la reacción B, hemos de tener en cuenta que para cualquier reacción se cumple que :  $\Delta H^\circ_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H^\circ_{\text{REACTIVOS}}$ ,

De esta forma:  $\Delta H^\circ_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H^\circ_{\text{Ti}} + 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{MgCl}_2} - \Delta H^\circ_{\text{TiCl}_4} - 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{Mg}} = 0 + 2 \cdot (- 641,3) - 2 \cdot 0 - (- 763,2)$  ;

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCIÓN}} = - 519,4 \text{ KJ} = - 519400 \text{ J}$$

Para determinar  $\Delta G^\circ$ , hemos de tener en cuenta que el proceso tiene lugar en condiciones estándar (nos dan  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ ), y que el valor de  $\Delta G^\circ$ , depende de los valores de  $\Delta H^\circ$  y de  $\Delta S^\circ$ , relacionados por la expresión termodinámica siguiente:  $\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H^\circ_{\text{REACCIÓN}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{REACCIÓN}}$ ,

Con los datos que nos facilitan, podemos determinar la variación de la entropía (S) de manera análoga a como hicimos con  $\Delta H^\circ$  :  $\Delta S^\circ_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S^\circ_{\text{REACTIVOS}}$ , la cual en este caso es:  $\Delta S^\circ_{\text{REACCIÓN}} = S^\circ_{\text{Ti}} + 2 \cdot S^\circ_{\text{MgCl}_2} - S^\circ_{\text{TiCl}_4} - 2 \cdot S^\circ_{\text{Mg}} = 30,6 + 2 \cdot 89,6 - 253,3 - 2 \cdot 32,7 = -108,9 \text{ J}^\circ\text{C}$

Y con este valor para  $\Delta S^\circ$ , podemos calcular ya  $\Delta G^\circ$ , el cual nos queda:

$$\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H^\circ_{\text{REACCIÓN}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{REACCIÓN}} = -519400 - 298^\circ\text{K} \cdot (- 108,9 \text{ J}^\circ\text{K}) = - 486947,8 \text{ J}$$

3) Para que una reacción sea espontánea ha de cumplirse que  $\Delta G^\circ < 0$ , por lo que para que se invierta la reacción tiene que ser  $\Delta G^\circ > 0$ , por lo que el límite está cuando el proceso cumpla que  $\Delta G^\circ = 0$  (en ese momento el proceso se encontrará en equilibrio). La temperatura a partir de la cual sucede ésto la obtendremos de la misma expresión termodinámica anterior, en la cual ahora conocemos el valor que ha de tomar :  $\Delta G^\circ = 0$ , pero no la temperatura:

$$0 = -519400 - T \cdot (- 108,9 \text{ J}^\circ\text{K}) ; \quad T = 4769,5^\circ\text{K} = 4496,5 \text{ }^\circ\text{C} ;$$

**B-13 - En relación con la energía libre estándar de reacción:**

a) Defina dicho concepto.

b) Defina las condiciones estándar para los estados de la materia: gas, líquido, elementos químicos sólidos y disoluciones.

c) Calcule el cambios de energía libre estándar para la reacción de combustión del metano(CH<sub>4</sub>)

Datos:  $\Delta G_f^\circ(\text{CH}_4) = -50,8 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237,2 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = -394,4 \text{ kJ/mol}$

## RESOLUCIÓN

A) La energía libre estándar de reacción es la diferencia entre la energía libre de los productos y la de los reactivos en sus estados estándar. Es una función termodinámica que se define a partir de la relación:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

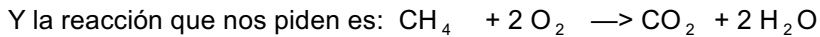
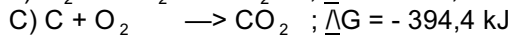
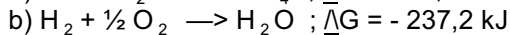
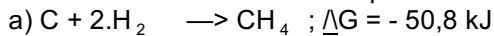
B) El estado estándar de una sustancia a una determinada temperatura es su forma pura a 1 atm de presión. Así, el estado estándar de un sólido es su forma pura a 1 atm de presión, el de un líquido es también su forma pura a 1 atm de presión y el de un gas, análogamente es también su forma pura a 1 atm de presión. Para el caso del agua:

Sólido(hielo) a una determinada temperatura, es el hielo puro a esa temperatura y 1 atm de presión

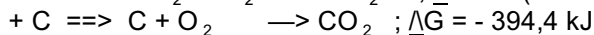
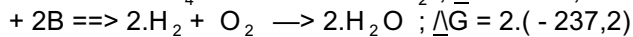
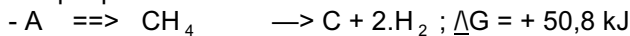
Líquido: a una determinada temperatura, es el agua puro a esa temperatura y 1 atm de presión

Gas (Vapor) a una determinada temperatura, es el vapor de agua puro a esa temperatura y 1 atm de presión

C) Las reacciones de referencia que nos dan son:



Por lo que para obtenerla hemos de combinar las tres anteriores de la forma siguiente: -A + 2B + C



B-14 - Determinar la entalpía de la reacción de obtención del gas de agua, así como si será o no espontánea a 25°C. La reacción es:  $\text{C}_{\text{GRAFITO}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{GAS}} \rightarrow \text{CO}_{\text{GAS}} + \text{H}_2\text{GAS}$ , ¿Cual será la temperatura mínima a partir de la cual será espontánea?

DATOS:

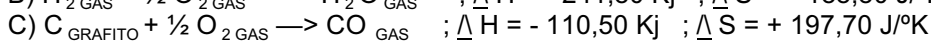
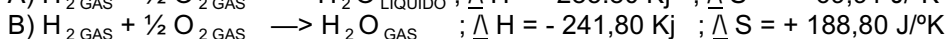
	C <sub>GRAFITO</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>LIQUIDO</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>GAS</sub>	CO <sub>GAS</sub>	H <sub>2</sub> GAS
$\Delta H^\circ_{\text{FORMACIÓN}} \text{ (Kj/mol)}$	0	-285,80	-241,80	-110,50	0
$\Delta S^\circ \text{ (J/mol.}^\circ\text{K)}$	+ 5,70	+ 69,91	+ 188,80	+ 197,70	+ 130,70

## RESOLUCIÓN

La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor de la energía libre:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \text{ siendo espontánea cuando } \Delta G < 0.$$

Tanto la entalpía como la entropía de esta reacción se determina a partir de los reacciones de formación que nos dan:



A la vista de ellas, para obtener la entalpía de la reacción dada, hemos de combinarlas:

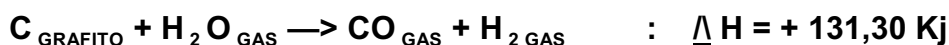
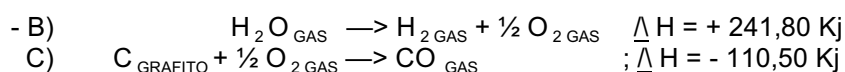
-B) + C); la reacción b) no es necesario utilizarla

(Dado que lo que conocemos son entalpías y entropías de formación, también podíamos hacer:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{FORMACIÓN PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{FORMACIÓN REACTIVOS}} \text{ y análogamente:}$$



$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{FORMACIÓN PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{FORMACIÓN REACTIVOS}}$$



Para el cálculo de la entropía, utilizaremos la segunda forma:

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{CO}} + \Delta S_{\text{H}_2} - \Delta S_{\text{C-grafito}} - \Delta S_{\text{H}_2\text{O}_{\text{GAS}}} = 197,70 + 130,70 - 5,70 - 188,80$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = + 133,90 \text{ j}^\circ\text{K}$$

Y por tanto el valor de  $\Delta G^\circ = 131300 - 298 \cdot 133,90 = + 91397,8 \text{ j}$ ,

Al ser  $\Delta G > 0$ , el proceso no será espontáneo a esa temperatura.

Para determinar a partir de qué temperatura será espontáneo, vamos a determinar a qué temperatura se hace  $\Delta G = 0$ :

$$0 = 131300 - T \cdot 133,90 ; T = 980,6^\circ\text{K} = 707,6^\circ\text{C},$$


---

B-15 - La disolución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en agua es un proceso endotérmico y espontáneo ¿Cuál será el signo de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ ? Justificar la respuesta.

RESOLUCIÓN

Los valores de dos de las variables nos las indican ya en el propio enunciado:

Si se trata de un proceso endotérmico, nos indica que:  $\Delta H > 0$

Si se trata de un proceso espontáneo, nos indica que:  $\Delta G < 0$

Para evaluar el signo de la variación de entropía podemos hacerlo teniendo en cuenta la expresión que nos da el valor de la energía libre:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  donde vemos que dado que  $\Delta H > 0$ , para que se cumpla que  $\Delta G < 0$ , necesariamente ha de cumplirse que  $\Delta S > 0$ , pues T es siempre positiva.

---

B-16 - ¿Qué temperatura mínima se necesita para la reducción del rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) a metal mediante carbón?. Datos: Las entalpías y entropías estándares respectivas del C; CO; Ti y  $\text{TiO}_2$  son: 0 kJ/mol y 5,7 J/mol K; -110,5 kJ/mol y 197,7 J/mol K; 0 kJ/mol y 30,6 J/mol K; -944,7 kJ/mol y 50,3 J/mol K.

RESOLUCIÓN

Para que tenga lugar un proceso espontáneamente ha de cumplirse que  $\Delta G < 0$ , y puesto que el valor de la energía libre de Gibbs viene dado por la expresión:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , el valor mínimo que ha de tener la temperatura a la cual se realiza debe ser aquel que haga que:  $\Delta G = 0$ , por tanto tenemos:

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

Y para la reacción de reducción:  $\text{TiO}_2 + 2 \cdot \text{C} \rightarrow \text{Ti} + 2 \cdot \text{CO}$ , sabemos que:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}};$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{Ti}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}} - \Delta H_{\text{TiO}_2} - 2 \cdot \Delta H_{\text{C}} = 0 + 2 \cdot (-110,5) - (-944,7) - 0 = 723,7 \text{ Kj/mol} = 723700 \text{ j/mol}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{Ti}} + 2 \cdot \Delta S_{\text{CO}} - \Delta S_{\text{TiO}_2} - 2 \cdot \Delta S_{\text{C}} = 30,6 + 2 \cdot 197,7 - 50,3 - 2 \cdot 5,7 = 364,3 \text{ j/mol}^\circ\text{K}$$

Sustituyendo:  $T = \frac{723700}{364,3} = 1986^\circ\text{K} = 1713^\circ\text{C}$ , por tanto el proceso se producirá

**espontáneamente a temperaturas superiores e esa**

---

B-17 - ¿Qué ecuación relaciona las funciones termodinámicas:  $\Delta G^\circ$ ;  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y la temperatura (T) que permite predecir si una reacción es o no espontánea? Ponga un ejemplo característico.

Solución:

La ecuación termodinámica que relaciona las funciones que se indican, es la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{que en condiciones estándar sería: } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

En unas determinadas condiciones, para una reacción:  $A + B \rightarrow C + D$ , sea espontánea en el sentido en que está escrita, se ha de cumplir que  $\Delta G < 0$ , si ocurre que  $\Delta G > 0$ , la reacción no se produce y si  $\Delta G = 0$ , la reacción está en equilibrio. Dado que a su vez  $\Delta G$  depende de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y de la temperatura T, podemos resumir la influencia de estas variables en el siguiente cuadro:

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Tipo
< 0	> 0	< 0	Proceso espontáneo
< 0	< 0	< 0 a T baja > 0 a T alta	Proceso espontáneo Proceso no espontáneo
> 0	< 0	> 0	Proceso no espontáneo
> 0	> 0	< 0 a T baja > 0 a T alta	Proceso no espontáneo Proceso espontáneo

---

B-18 - ¿Cual es la variación de entropía cuando 1 mol de ácido acético ( $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$ ) se congela?

**Datos:** Punto de congelación del ácido acético =  $16,6^\circ\text{C}$  y  $\Delta H_{\text{FUSIÓN}}$  del ácido acético =  $69,0 \text{ J/g}$   
Masas atómicas de C; O y H : 12,0 ; 16,0 y 1,0 g/mol respectivamente.

**RESOLUCIÓN:**

La variación de entropía en un proceso viene dada por la expresión:  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

La entalpía molar de fusión del ácido acético se determina partiendo del dato que nos dan (en J/g) y la masa molecular, y es:  $\Delta H_{\text{MOLAR}} = 69,0 \frac{\text{Julios}}{\text{g}} \cdot 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4140 \frac{\text{Julios}}{\text{mol}}$ , pero como nos indican que se trata del proceso de congelación, el sistema pierde calor, por lo que hemos de cambiarle el signo quedándonos:

$$\Delta H_{\text{CONGELACION}} = -\Delta H_{\text{FUSION}} = -4140 \frac{\text{Julios}}{\text{mol}}$$

Y la entropía es:  $\Delta S = \frac{-4140 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{(273 + 16,6)^\circ\text{K}}$ ;

---

B-19 - Indicar si la reacción de oxidación del monóxido de nitrógeno :  $2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$  es o no espontánea en condiciones estándar. Justificar la respuesta.

**DATOS:**  $\Delta H_f$  para  $\text{NO}_{(g)}$  y  $\text{NO}_{2(g)}$  : 90,3 y 33,2 kJ/mol, respectivamente;  $\Delta S$  : para  $\text{NO}_{(g)}$ ,  $\text{O}_{2(g)}$  y  $\text{NO}_{2(g)}$  : 210,6; 205,0 y 239,9 J/mol $^\circ\text{K}$ , respectivamente

### RESOLUCIÓN

La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor de la Energía Libre de Gibbs de la misma, siendo espontánea cuando se cumple que  $\Delta G < 0$

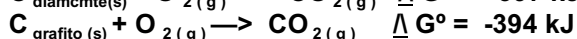
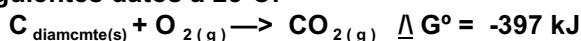
El valor de esta energía Libre se determina por la expresión:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ . Los valores de ambas variables son:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot \Delta H_{\text{NO}_2} - 2 \cdot \Delta H_{\text{NO}} = 2 \cdot 33,2 - 2 \cdot 90,3 = -114,24 \text{ KJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot \Delta S_{\text{NO}_2} - \Delta S_{\text{O}_2} - 2 \cdot \Delta S_{\text{NO}} = 2 \cdot 239,9 - 205,0 - 2 \cdot 210,6 = -146,4 \text{ j}^\circ\text{K}$$

de donde:  $\Delta G = -114240 - 298 \cdot (-146,4) = -114240 + 43627,2 = -70612,8 \text{ j}$  por lo que al ser menor de 0, nos indica que el proceso es espontáneo.

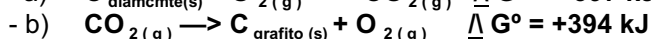
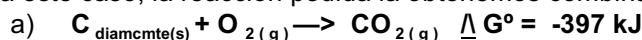
**B-20 - Indicar si la reacción:  $\text{C}_{\text{DIAMANTE}(s)} \rightarrow \text{C}_{\text{GRAFITO}(s)}$  será espontánea en condiciones estándar si conoce los siguientes datos a 25 $^\circ\text{C}$ :**



### RESOLUCIÓN

La espontaneidad o no de una reacción viene dada por el valor de  $\Delta G$ , siendo espontánea cuando se cumple que:  $\Delta G < 0$ .

Para este caso, la reacción pedida la obtenemos combinando las dos que nos dan de la forma:



**Por tanto SÍ es un proceso espontáneo**

**B-21 - a. Calcule el cambio de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48,02 g de  $\text{CO}_2$ .**

**b. Razone la espontaneidad de una reacción química en función de los posibles valores positivos o negativos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ .**

**Datos:**  $\Delta H_f \text{ CaO}(s) = -635,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f \text{ CO}_{2(g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f \text{ CaCO}_{3(s)} = -1206,9 \text{ kJ/mol}$

### RESOLUCIÓN

Dado que conocemos las entalpías de formación, podemos determinar la entalpía de la reacción de descomposición del  $\text{CaCO}_3$ , que es:  $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_{2(g)}$

Donde:  $\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{FORMACIÓN PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{FORMACIÓN REACTIVOS}}$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -635,6 - 393,5 - (-1206,9) = +177,8 \text{ KJ y así la reacción completa es:}$$

$\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_{2(g)} ; \Delta H = +177,8 \text{ kJ}$ , en la cual, teniendo en cuenta su estequiometría:

$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\rightarrow$	$\text{CaO}(s) +$	$\text{CO}_{2(g)} ;$	$\Delta H = +177,8 \text{ kJ}$
1 mol = 100 g		1 mol = 56 g	1 mol = 44,01 g	+ 177,8 kJ
			48,02 g	X

donde:  $x = \frac{48,02.(+177,8)}{44,01} = 194,0 \text{ Kj}$

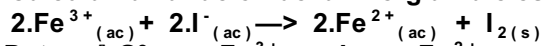
b) La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y será espontánea cuando esta magnitud termodinámica sea negativa.

Su valor viene dado por la expresión:  $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$

En este caso sabemos que la entalpía ( $\Delta H$ ) es positiva. El valor de la entropía no lo conocemos, pero dado que se trata de una reacción en la cual los reactivos ( $\text{CaCO}_3$ ) son sólidos y que en los productos de la reacción se obtiene un gas ( $\text{CO}_2$ ), podemos predecir que tendrá un valor positivo. De esta forma, si la temperatura es suficientemente alta para que suceda que:

$\Delta H < T.\Delta S$ , lo cual hace que:  $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S < 0$  la reacción será espontánea, pero no lo será para temperaturas inferiores a esa.

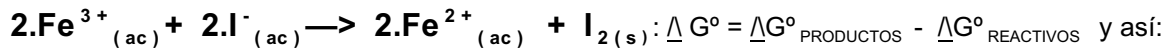
B-22 - Calcular la variación de la Energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ) para la reacción siguiente:



Datos:  $\Delta G^\circ$  para  $\text{Fe}^{3+}_{(ac)}$ ,  $\text{I}^{-}_{(ac)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}_{(ac)}$  son respectivamente -10,5; -51,67 y -84,9 kJ/mol.

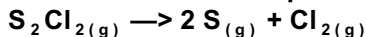
RESOLUCIÓN

Para cualquier reacción tenemos siempre que:



$$\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = 2.(-84,9) - 2.(-10,5) - 2.(-51,67); \Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = -45,46 \text{ Kj}$$

B-23 - Determinar la temperatura mínima a la que será espontánea la siguiente reacción:



Datos:  $\Delta H^\circ = 297,2 \text{ kJ}$   $\Delta S^\circ = 227,2 \text{ J/K}$

RESOLUCIÓN

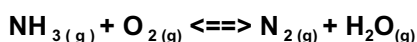
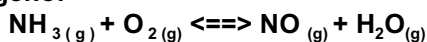
La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor de la energía libre de Gibbs, la cual ha de tomar valores negativos para que el proceso sea espontáneo.

La expresión que nos da el valor de esta variable es:  $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ , por ello, dado que conocemos los valores tanto de  $\Delta H$  como de  $\Delta S$ , el proceso será espontáneo para aquellas temperaturas que hagan que  $\Delta G < 0$ , por tanto vamos a calcular la temperatura a la cual sea  $\Delta G = 0$ , y por tanto, será espontánea para temperaturas mayores que la así calculada.

$$0 = 297200 \text{ j} - T.227,2 \text{ j/K}; T = \frac{297200 \text{ j}}{227,2 \frac{\text{j}}{\text{K}}}; T = 1308,1 \text{ }^\circ\text{K}; \text{ por tanto el proceso será espontáneo}$$

para cualquier temperatura mayor que esa

B-24 - El primer paso para la obtención del ácido nítrico por el método Ostwald es la oxidación del amoníaco a elevada temperatura con oxígeno. Dicha mezcla además de agua, puede producir óxido nítrico o nitrógeno:



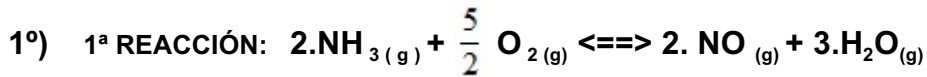
Determinar:

1. Las reacciones ajustadas que tienen lugar y calcular las entalpías y entropías de reacción
2. Un aumento de temperatura sobre el equilibrio de las dos reacciones ¿a qué reacción afectaría más y por qué?
3. A 1000 °C ¿cuál es la reacción de oxidación termodinámicamente más favorecida? ¿por qué?

4. Si la reacción que interesa para la obtención de ácido nítrico es la primera y no se viera favorecida termodinámicamente ¿qué se podría hacer para que la mayor parte del amoniaco se transforme en óxido nítrico?

Datos:  $\Delta H_f$  (kJ/mol) para  $\text{NH}_3(g)$ ,  $\text{NO}(g)$  y  $\text{H}_2\text{O}(g)$  son respectivamente -45,9; 90,3 y -241,8  
 $\Delta S^\circ$  (J/Kmol) para  $\text{NH}_3(g)$ ,  $\text{NO}(g)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ,  $\text{N}_2(g)$  y  $\text{O}_2(g)$  es 192,5; 210,6; 188,7; 191,5 y 205,0

RESOLUCIÓN

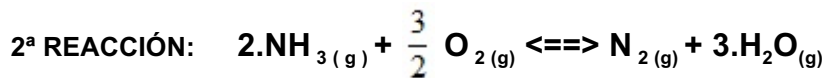


$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 2.\Delta H_{\text{NO}} + 3.\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - 2.\Delta H_{\text{NH}_3} = 2.90,3 + 3.(-241,8) - 2.(-45,9)$$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -453 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = 2.\Delta S_{\text{NO}} + 3.\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} - 2.\Delta S_{\text{NH}_3} - \frac{5}{2} \Delta S_{\text{O}_2} =$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = 2.210,6 + 3.188,7 - 2.192,5 - \frac{5}{2} .205 ; \quad \Delta S_{\text{REACCIÓN}} = +89,8 \text{ J/K}$$



$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 3.\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - 2.\Delta H_{\text{NH}_3} = 3.(-241,8) - 2.(-45,9)$$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -63,63 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = \Delta S_{\text{N}_2} + 3.\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} - 2.\Delta S_{\text{NH}_3} - \frac{3}{2} \Delta S_{\text{O}_2} =$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = 191,5 + 3.188,7 - 192,5 - \frac{3}{2} .205 ; \quad \Delta S_{\text{REACCIÓN}} = +257,6 \text{ J/K}$$

2º) La influencia de la temperatura se determina teniendo en cuenta la expresión de la energía libre de Gibbs,

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S. \text{ Para que una reacción sea espontánea } \Delta G < 0,$$

$$1^\text{a} \text{ reacción: } \Delta G_1 = -453000 - T.89,8$$

$$2^\text{a} \text{ reacción: } \Delta G_2 = -63630 - T.257,6$$

Teniendo en cuenta ambas expresiones el aumento de la temperatura afecta más a la segunda reacción ya que en ésta, la T está afectada por un factor mayor que en la primera (257,6 frente a 89,8)

3º) La energía libre de Gibbs es la función termodinámica que nos indica la espontaneidad de la reacción,  $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ . Para que una reacción sea espontánea  $\Delta G < 0$ , de manera que cuanto menor sea en valor de  $\Delta G$  más espontánea será la reacción:

$$1^\text{a} \text{ reacción: } \Delta G_1 = -453000 - 1273.89,8 = -567315,4 \text{ J}$$

$$2^\text{a} \text{ reacción: } \Delta G_2 = -63630 - 1273.257,6 = -391554,8 \text{ J}$$

Por tanto la reacción más favorecida desde el punto de vista termodinámico es la primera.

4º) Aunque termodinámicamente  $\Delta G$  es menor en la primera y dado que los aumentos de temperatura favorecen más a la segunda, **si se realiza el proceso a temperaturas bajas** será mayor la diferencia entre los  $\Delta G$  de ambas.

También podrían considerarse las variaciones de Presión, ya que hay 4,5 moles de gas en los reactivos y 5 en los productos, por lo que a presiones bajas se favorece la reacción directa, pero esto mismo sucede también en la segunda reacción (3,5 moles de gas en reactivos y 4 en productos) de manera que la disminución de presión afectaría por igual a ambas reacciones

---

B-25 - - Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno para dar agua y oxígeno a 298 K.

a) Calcule  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  estándar de la reacción.

b) Razone si el peróxido de hidrógeno será estable a 298 K.

DATOS:  $\Delta H^\circ_f$  (kJ / mol)  $H_2O$  (l) = - 285,8;  $H_2O_2$  (l) = -187,8.

$\Delta S^\circ$  (J  $K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ):  $H_2O$  (l) = 69,9;  $H_2O_2$  (l) = 109,6;  $O_2$  (g) = 205,1.

RESOLUCIÓN

La espontaneidad de una reacción viene dada por la Energía libre de Gibbs:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , , siendo espontáneo el proceso cuando  $\Delta G < 0$ .

En el caso que nos dan, la reacción que tiene lugar es:  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$

Y para ella:  $\Delta H = \Delta H_{PRODUCTOS} - \Delta H_{REACTIVOS} = -285,8 - (-187,8) = -98 \text{ KJ}$

$\Delta S = \Delta S_{PRODUCTOS} - \Delta S_{REACTIVOS} = 69,9 + 205,1 - 109,6 = +165,4 \text{ J}$

La energía libre de Gibbs para este proceso a 298 K es:

$\Delta G = -98000 - 298 \cdot 165,4 = -48710,8 \text{ J}$

Puesto que se cumple que  $\Delta G < 0$ , la descomposición del peróxido de hidrógeno es un proceso espontáneo, lo cual nos indica que **no es estable**

---

B-26 - Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Para una reacción química  $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ , donde  $\Delta H = -80 \text{ kJ}$  y  $\Delta S = -190 \text{ J} \cdot K^{-1}$ . Calcule cuál es el límite de temperatura a la que se puede trabajar para que la reacción sea espontánea. ¿Qué significan los signos negativos de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$  ?

RESOLUCIÓN

La espontaneidad de una reacción viene dada por la Energía libre de Gibbs:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , , siendo espontáneo el proceso cuando  $\Delta G < 0$ .

En el caso que nos dan, la reacción que tiene lugar es:  $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$

De ella conocemos:  $\Delta H = -80 \text{ kJ} = -80000 \text{ j} \Rightarrow$  es una reacción exotérmica ( $\Delta H < 0$ )

$\Delta S = -190 \text{ j} \Rightarrow$  es una reacción poco probable ( $\Delta S < 0$ )

Por tanto, la temperatura a partir de la cual el proceso es espontáneo es aquella a la cual  $\Delta G = 0$ :

$$0 = -80000 - T \cdot (-190) \Rightarrow T = \frac{-80000}{-190}; T = 421 \text{ K} = 148 \text{ }^\circ\text{C}$$

---

B-27 - Determinar la variación de entropía para la fusión de un mol de benceno en su punto de fusión (5,48 °C) y a presión normal.

RESOLUCIÓN

El proceso que tiene lugar es: **BENCENO**<sub>SÓLIDO</sub> → **BENCENO**<sub>LIQUIDO</sub> y al tratarse de un cambio de estado, tiene lugar a temperatura constante, por lo que la variación de entropía será:  $\Delta S = \frac{m \cdot C_{\text{LATENTE}}}{T}$ , y así, teniendo en cuenta que la masa de un mol es 78 y el calor latente de cambio de estado es 125,4 J/g, tendremos:

$$\Delta S = \frac{78 \cdot 125,4}{278,48}; \Delta S = 35,12 \text{ J/K}$$

B-28 - El 99% de todas las moléculas de aire puro está formado por moléculas diatómicas de nitrógeno y oxígeno. Justificar por qué, afortunadamente en condiciones estándar no se produce óxido de nitrógeno(II) según la reacción:  $\text{N}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NO}_{(\text{g})}$ .

DATOS:  $\Delta H_f^\circ: \text{NO}_{(\text{g})} = 90,3 \text{ kJ/mol}$

$\Delta S^\circ: \text{NO}_{(\text{g})}, \text{N}_{2(\text{g})}$  y  $\text{O}_{2(\text{g})}$  es 210,6, 191,5 y 205,0 J/mol.K, respectivamente

RESOLUCIÓN

Para que se produjera en óxido de nitrógeno(II) de forma espontánea, tendría que cumplirse la condición de espontaneidad de una reacción, la cual viene determinada por el valor de la energía libre:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , siendo espontáneo cualquier proceso en el cual  $\Delta G < 0$ .

Dado que nos dan los valores de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$ , podemos calcular el valor que tendrá  $\Delta G$  a 25°C:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = \Delta S_{\text{NO}} - \Delta S_{\text{O}_2} - \Delta S_{\text{N}_2} = 2 \cdot (+210,6) - 205,0 - 191,5 = +24,7 \text{ J/K}$$

y así:  $\Delta G = 2 \cdot 90300 \text{ J} - 298 \cdot 24,7 = +173239,4 \text{ J}$

**$\Delta G = +173239,4 \text{ J} \Rightarrow 0$  por tanto no es espontánea**

B-29 - Dada la siguiente reacción:  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 3 \cdot \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \cdot \text{Fe}_{(\text{s})} + 3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ , que a 25°C tiene una entalpía de reacción de  $\Delta H = -35,1 \text{ KJ}$ . Calcule la temperatura cuando  $\Delta H = -28,5 \text{ [KJ]}$  para esta reacción, a presión constante.

Datos: Calores específicos a presión constante ( $C_p$ ) para  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ ;  $\text{Fe}_{(\text{s})}$ ;  $\text{H}_{2(\text{g})}$  y  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ , respectivamente: 104,5; 25,5; 28,9 y 75,3 J/mol.K

SOLUCIÓN:

La relación entre las entalpías de reacción a diferentes temperaturas puede determinarse mediante la Ley o ecuación de Kirchhoff:  $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1)$

Para poder aplicarla, hemos de calcular cuál es la variación de los calores específicos molares en esa reacción, para lo cual hemos de tener en cuenta su estequiometría:

$$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 3 \cdot \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \cdot \text{Fe}_{(\text{s})} + 3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \Rightarrow \Delta C_p = \Delta C_{\text{P de los productos}} - \Delta C_{\text{P de los reactivos}}$$

$$\Delta C_p = 2 \cdot \Delta C_{\text{P Fe}} + 3 \cdot \Delta C_{\text{P H}_2\text{O}} - \Delta C_{\text{P Fe}_2\text{O}_3} - 3 \cdot \Delta C_{\text{P H}_2} = 2 \cdot 25,5 + 3 \cdot 75,3 - 1 \cdot 104,5 - 3 \cdot 28,9 =$$

$$\Delta C_p = 85,7 \text{ J/K}$$

Y con este dato, aplicamos directamente la ecuación de Kirchhoff anterior:

$$-28500 = -35100 + 85,7 \cdot (T_2 - 298); \quad T_2 = 375 \text{ K} = 102^\circ\text{C}$$

B-30 - Calcular las entalpías de formación del etileno a presión constante y a volumen constante a 17° C y el calor de combustión del etileno a presión constante y a 200°C. DATOS:  $\Delta H_f^\circ$  del  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_2$ : -241,8, -393,5 kJ/mol.

Calor de combustión del etileno a 17°C: 1393,938 kJ / mol

Calor específico a presión constante del: etileno,  $\text{O}_2$ , agua en estado líquido, agua en estado vapor y  $\text{CO}_2$ , respectivamente: 1,67; 2,09; 4,18; 0,96; 3,5. J / g. °C

El calor de vaporización del agua es 2,257 kJ / g

Masas atómicas C; H; O: respectivamente 12; 1; 16 g/atm -g

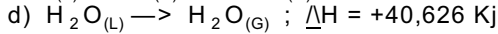
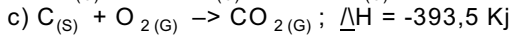
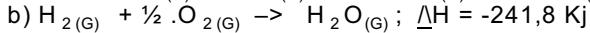
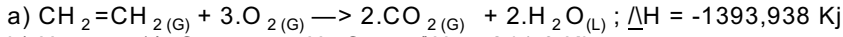
**R= 8,314 J/ K. mol**

**RESOLUCIÓN**

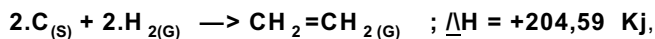
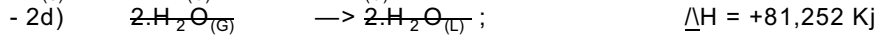
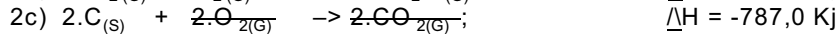
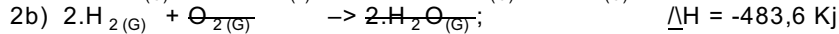
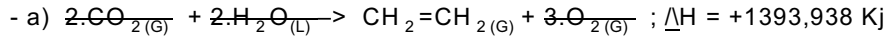
El calor de reacción a presión constante es la entalpía de reacción, la cual se define así.

1) Reacción de formación del etileno a 17°C:  $2.C_{(s)} + 2.H_{2(G)} \rightarrow CH_2=CH_{2(G)}$

Nos dan las siguientes reacciones: (a 17°C, el agua estará en estado líquido)



De acuerdo con estas reacciones conocidas, y aplicando la ley de Hess, obtendremos la primera combinandola así:



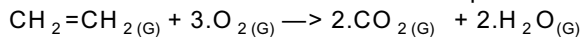
Esta es la entalpía de formación del etileno a presión constante a 17°C.

La relación entre los calores de reacción a presión y a volumen constante viene dado por la expresión:

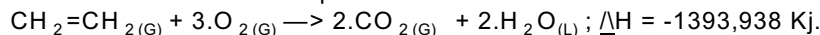
$\Delta Q_P = \Delta Q_V + P.\Delta V$ , y cuando se trata de gases es:  $\Delta Q_P = \Delta Q_V + \Delta n.R.T$ , donde al sustituir, teniendo en cuenta que  $\Delta n$  es la variación del número de moles de gas (en los productos solamente hay un mol de gas (etileno) mientras que en los reactivos hay 2 moles de gas (2 moles de  $H_2$ ), por lo que  $\Delta n = 1 - 2 = -1$ ;

$+204590 = \Delta Q_V + (-1).8,314.290$ ;  $\Delta Q_V = 204590 + 2411,06 = + 207001,06 \text{ J} = + 207,00 \text{ Kj}$

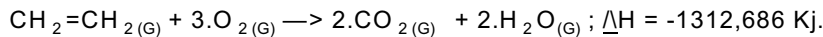
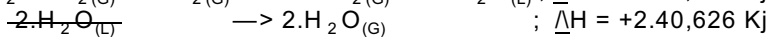
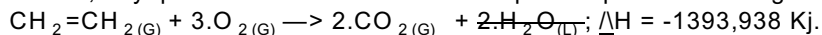
2) Para el caso de la combustión del etileno a presión constante a 200°C, cuya reacción es:



hemos de tener en cuenta que conocemos su valor a 17°C:



Para poder aplicar la ecuación de Kirchoff, que relaciona las entalpías de reacción a dos temperaturas diferentes, hay que recalcular su valor a 17°C para expresarla con agua en estado de vapor:



Para calcular la entalpía de reacción a 200°C, hemos de aplicarle la Ecuación o Ley de Kirchoff, que nos relaciona las entalpías de reacción a dos temperaturas se enuncia como: *la variación de la cantidad de calor producida en una reacción química, por cada grado que se eleva la temperatura, es igual a la diferencia entre la suma de las capacidades caloríficas molares de los reactivos y de los productos de la reacción.*, es decir:

$\Delta H_{T2} - \Delta H_{T1} = \Delta C_P.(T_2 - T_1) \implies \Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \Delta C_P.(T_2 - T_1)$

Los valores molares de los calores específicos a presión constante para los reactivos y productos son:

$CO_{2(G)} = 44.3,5 = 154 \text{ j/mol}^\circ\text{C}$

$H_2O_{(G)} = 18.0,96 = 17,28 \text{ j/mol}^\circ\text{C}$

$C_2H_{4(G)} = 28.1,67 = 46,76 \text{ j/mol}^\circ\text{C}$

$O_{2(G)} = 32.2,09 = 66,88 \text{ j/mol}^\circ\text{C}$

Siendo, por tanto, la variación del calor especifico a presión constante en esta reacción:

$\Delta C_P = 2. \Delta C_{P-CO2} + 2. \Delta C_{P-H2O} - \Delta C_{P-C2H4} - 3. \Delta C_{P-O2} = 2.154 + 2.17,28 - 46,76 - 3.66,88 = 95,16 \text{ j}^\circ\text{C}$

Y con ello, aplicando la Ley de Kirchoff:

$\Delta H_{200^\circ\text{C}} = -1312686 \text{ j} + 95,16 .(473 - 290) = - 1295271,7 \text{ j} \implies \Delta H_{200^\circ\text{C}} = - 1295,271 \text{ Kj}$