

Unidad 3

OPCIÓN A

1. ¿En qué casos serán iguales los calores de reacción a presión constante (Q_p) y a volumen constante (Q_v)? Razone la respuesta (2 p)

La ecuación que relaciona Q_p y Q_v es:

$$Q_p = Q_v + P\Delta V$$

Y teniendo en cuenta la ecuación de los gases ideales: $PV = nRT \rightarrow P\Delta V = \Delta nRT$ podemos obtener una nueva ecuación que relaciona los calores con el número de moles:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

- Considerando la primera reacción, cuando la variación del volumen sea 0 los calores serán iguales $Q_p = Q_v$.
- En relación con la segunda reacción, cuando la variación del número de moles sea cero, los calores a presión y volumen constante coinciden.

2. Conteste razonadamente:

La espontaneidad de una reacción viene determinada por la ecuación de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Cuando $\Delta G < 0$ la reacción será espontánea

a) ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? En caso afirmativo, ¿en qué condiciones? (1 p)

Una reacción endotérmica **sí** puede ser espontánea.

Si aplicamos la ecuación de Gibbs, como $\Delta H > 0$ el producto de la temperatura por la entropía tiene que ser mayor que el valor de la entalpía, para que al restarlos obtengamos un valor negativo de la energía de Gibbs:

$$T\Delta S > \Delta H$$

b) ¿Una reacción no espontánea a 25 °C, será espontánea a otra temperatura? (1 p)

Sí. Para que una reacción no espontánea a una temperatura sea espontánea a otra tenemos que tener en cuenta los signos de la entalpía y la entropía que hacen que la reacción sea no espontánea.

- Cuando $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$ la reacción será espontánea a bajas temperaturas $|\Delta H| > |T\Delta S|$
- Cuando $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$ la reacción será espontánea a altas temperaturas, ya que $|T\Delta S|$ va aumentando hasta que se hace mayor que $|\Delta H|$.

3. Dado el siguiente proceso $C_{diamante} \leftrightarrow C_{grafito}$. ¿Será espontánea a 25 °C?(2 p)

$$\text{Datos: } \Delta H_f^\circ(C_{diamante}) = 1,90 \text{ KJ/mol} \quad \Delta H_f^\circ(C_{grafito}) = 0,00 \text{ KJ/mol}$$

$$S^\circ(C_{diamante}) = 2,40 \text{ J/mol} \cdot K \quad S^\circ(C_{grafito}) = 5,69 \text{ J/mol} \cdot K$$

Para determinar si la reacción es espontánea, hay que emplear la ecuación de la *energía libre de Gibbs*: $\Delta G < \Delta H - T\Delta S$. Si al sustituir los datos de la entalpía, entropía y temperatura de la reacción obtenemos un valor negativo, la reacción será espontánea. Hay que tener en cuenta, que al sustituir, tenemos que emplear las mismas unidades de energía en la entalpía y la entropía (en este caso, kJ).

Calculamos la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = 0 - 1,90 = -1,90 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_R^\circ = \Delta S^\circ(\text{productos}) - \Delta S^\circ(\text{reactivos}) = 5,69 - 2,40 = 3,29 \text{ J/mol} \cdot K = 3,29 \times 10^{-3} \text{ kJ/molK}$$

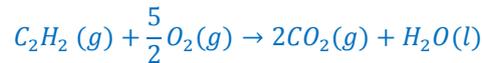
$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G = -1,90 - 298 \cdot 3,29 \times 10^{-3} = \boxed{-2,88 \text{ kJ/mol}} \rightarrow \text{la reacción es espontánea}$$

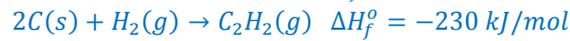
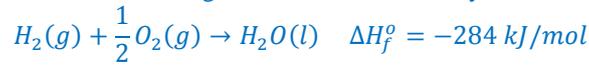
4. Calcular el calor desprendido cuando se queman 26 Kg de etino (C_2H_2) a partir de las entalpías estándar de formación a $25^\circ C$ del agua, óxido carbónico y etino que son, respectivamente: -284 KJ/mol , -393 KJ/mol y -230 KJ/mol . (2 p)

Datos: Masas atómicas: $C = 12, H = 1, O = 16$

Tenemos que conseguir la reacción de combustión del etino:

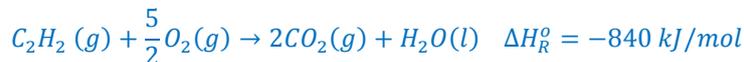
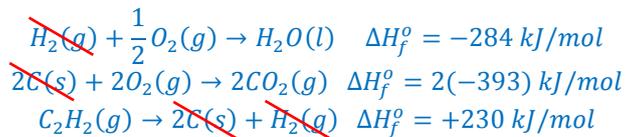


a partir de las reacciones de formación del agua, dióxido de carbono y etino:



Para ello, aplicamos la ley de Hess:

- Para conseguir el etino en los reactivos, damos la vuelta a la tercera reacción.
- Para obtener $2 CO_2$ en los productos, multiplicamos por 2 la reacción segunda.
- Para que el agua esté en los productos se deja la primera reacción tal y como está.
- Por último "sumamos" todas las reacciones con las operaciones indicadas:



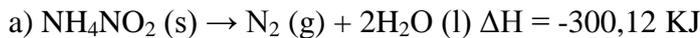
Conocido el calor desprendido por un mol de etino cuando se produce su combustión, podemos determinar cuánto calor se desprende al quemar 26 kg.

Masa molecular del etino: $2 \cdot 12 + 2 \cdot 1 = 26 \text{ g/mol}$

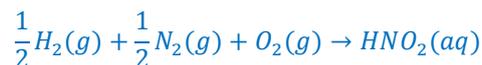
$$\Delta H_R^\circ = -840 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{26 \text{ g}} \cdot 26 \text{ kg} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = \boxed{-840000 \text{ kJ}}$$

Que es el calor desprendido cuando se queman 26 kg de etino.

5. Partiendo de las ecuaciones termoquímicas a $25^\circ C$ que se indican a continuación, calcula la entalpía de formación del ácido nitroso ¿Es una reacción exotérmica o endotérmica? (2 p)



La reacción de formación del ácido nitroso es aquella en la que el ácido se obtiene a partir de sus elementos fundamentales:



Por lo que tendremos que conseguir esa ecuación a partir de las que nos da el problema, empleando la ley de Hess:

- La ecuación *d*) la tenemos que dar la vuelta para obtener el ácido nitroso en los productos:



- Para eliminar el nitrito amónico acuoso de los reactivos tenemos que emplear la ecuación *e*), dejándola tal y como está.



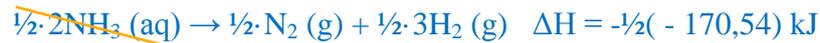
- Para que desaparezca el nitrito amónico sólido de los reactivos, hay que emplear la reacción *a*) dada la vuelta:



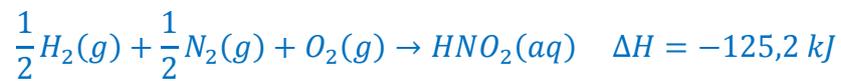
- De esta última reacción, nos sobra el agua, para eliminarla usamos la reacción *b*), la cual tendremos que multiplicar por 2.



- Por último, tenemos que eliminar el amoníaco de los productos que ha aparecido en la ecuación *d*), para ello empleamos la ecuación *c*) dada la vuelta y dividida entre 2.



Si ahora hacemos el balance de las reacciones, nos queda la reacción de formación del ácido nitroso:



Unidad 3

OPCIÓN B

1. ¿Qué condiciones son necesarias para que una reacción sea espontánea? Razone la respuesta. (2 p)

La espontaneidad de una reacción viene determinada por la *ecuación de Gibbs*: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, cuando $\Delta G < 0$ la reacción será espontánea.

Que la reacción sea espontánea depende entonces de la entalpía y la entropía:

- Cuando $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\}$ la reacción es espontánea a cualquier temperatura.
- Cuando $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\}$ a temperaturas altas la reacción puede ser espontánea, ya que $|T\Delta S|$ aumenta hasta hacerse mayor que $|\Delta H|$.
- Cuando $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\}$ es espontánea a baja temperatura, porque en esas condiciones $|\Delta H| > |T\Delta S|$

2. Conteste razonadamente:

a) ¿Existen valores negativos de entropía absoluta de una sustancia? (1 p)

Según el tercer principio de la termodinámica, la entropía de una sustancia cristalina pura, con ordenamiento perfecto, es cero a una temperatura de 0 K.

Por tanto, a cualquier temperatura mayor que cero Kelvin el movimiento molecular de la sustancia aumenta y por lo tanto el desorden también, por lo que la entropía (medida del desorden) aumenta y no puede ser cero.

b) Si un proceso es a la vez exotérmico y espontáneo a cualquier temperatura, ¿cómo es ΔS ? (1 p)

La espontaneidad se determina a partir de la ecuación de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Si un proceso es exotérmico $\Delta H < 0$ y espontáneo $\Delta G < 0$ hay que ver cómo es el signo de ΔS . Como T por estar referida en grados Kelvin es siempre positiva:

$$(-) = (-) - (+)(?)$$

El enunciado dice que es espontáneo a cualquier temperatura, para que el criterio de signos se cumpla a cualquier temperatura se debe cumplir que $T\Delta S$ sea siempre positiva para que al cambiarla de signo quede negativa. Por lo que $\Delta S > 0$.

3. Una reacción química tiene una $\Delta H = 98 \text{ KJ/mol}$ y una $\Delta S = 125 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. ¿Por encima de qué temperatura será espontánea esta reacción? Razone la respuesta (2 p)

La espontaneidad de una reacción viene determinada por la ecuación de la *energía libre de Gibbs*. Cuando ésta sea negativa, la reacción será espontánea: $\Delta G < \Delta H - T\Delta S$.

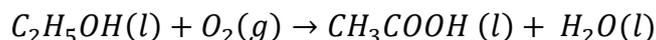
Para calcular la temperatura, sustituimos en la ecuación ΔG por 0 y los valores que nos da el problema en **las mismas unidades**, en este caso *kJ*.

$$\Delta S = 125 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 0,125 \text{ kJ}$$

$$0 > 98 - T \cdot 0,125 \rightarrow 0,125 T > 98 \rightarrow T > \frac{98}{0,125} \rightarrow \boxed{T > 784 \text{ K}}$$

La reacción será espontánea a temperaturas superiores a 784 K.

4. En la combustión en condiciones estándar de 1 gramo de etanol (C_2H_5OH) se desprenden 29,8 KJ. Por otra parte, en la combustión de 1 gramo de ácido acético (CH_3COOH) se desprenden 14,5 KJ. Con estos datos calcule la entalpía a 25°C de la reacción siguiente: (2 p)



Datos: Masas atómicas: $C = 12, H = 1, O = 16$

Primeramente, calculamos la entalpía de cada una de las reacciones referidas a un mol. Como es calor desprendido, las entalpías tienen signo negativo.

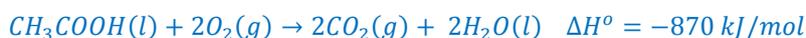
Masa molecular del etanol: $2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 16 = 46 \text{ g/mol}$

Masa molecular del ácido acético: $2 \cdot 12 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 60 \text{ g/mol}$

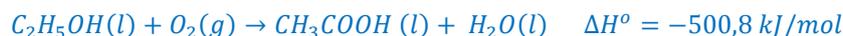
$$\Delta H_c^\circ(\text{etanol}) \rightarrow -29,8 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \cdot \frac{46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -1370,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c^\circ(\text{ác. acético}) \rightarrow -14,4 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \cdot \frac{60 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -870 \text{ kJ/mol}$$

Para calcular la entalpía de la reacción problema, aplicamos la ley de Hess a las 2 reacciones "datos" para intentar conseguir la reacción problema:



Para conseguir la reacción problema a partir de estas 2 reacciones, la primera la tenemos que dejar como está y la segunda la tenemos que dar la vuelta:



5. Partiendo de las ecuaciones termoquímicas a 25°C que se indican a continuación, calcula la entalpía de formación del ácido nitroso. ¿Es una reacción exotérmica o endotérmica? (2 p)
- $NH_4NO_2(s) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H = -300,12 \text{ KJ}$
 - $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta H = -284,24 \text{ KJ}$
 - $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(aq) \quad \Delta H = -170,54 \text{ KJ}$
 - $NH_3(aq) + HNO_2(aq) \rightarrow NH_4NO_2(aq) \quad \Delta H = -38,04 \text{ KJ}$
 - $NH_4NO_2(s) \rightarrow NH_4NO_2(aq) \quad \Delta H = +19,85 \text{ KJ}$

Ver problema 5 de la Opción A.