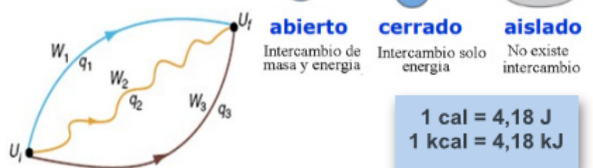


Termodinámica: estudia los intercambios de energía que acompañan a las reacciones químicas. **SISTEMA** es la parte del Universo objeto de estudio; pueden ser aislados, cerrados o abiertos. La descripción del estado de un sistema implica conocer sus propiedades (composición, presión, temperatura...); estas propiedades del sistema son las **VARIABLES TERMODINÁMICAS**. Los procesos termodinámicos son variaciones en el estado de un sistema, éste cambia pasando de un estado inicial a otro final.



FUNCIONES DE ESTADO: aquellas cuyo valor solo depende del estado en el que se encuentra el sistema y no del camino seguido para llegar a él. El calor y el trabajo NO son funciones de estado: $q_1 \neq q_2 \neq q_3$ y $W_1 \neq W_2 \neq W_3$, la energía interna SI es función de estado $\Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3$



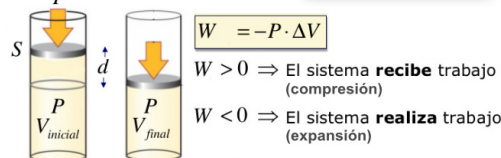
1 cal = 4,18 J
1 kcal = 4,18 kJ

INTERCAMBIOS DE ENERGÍA CON EL ENTORNO:

El sistema puede intercambiar energía con el entorno en forma de calor y/o trabajo:

CALOR (Q): Si solo cambia la temperatura del sistema: $Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$
c_e = calor específico (J/kg·°C)

Si se produce un cambio de estado: $Q = m \cdot L$
L = calor latente de cambio de estado J/kg



TRABAJO (W): Intercambio por un proceso mecánico: $W = -P \cdot \Delta V$ P = presión; ΔV = variación de volumen

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA:

Es la aplicación del ppio de conservación de la energía: "la variación de energía interna de un sistema es igual a la suma del calor y del trabajo intercambiado por el sistema con el entorno"

$$\Delta U = Q + W$$



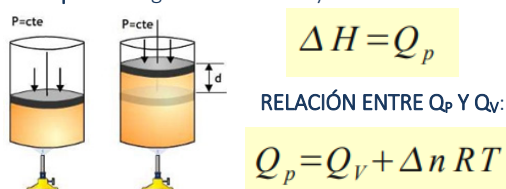
La energía interna (U) de un sistema es la suma de las energías cinética y potencial, de todas las partículas que lo forman. Es imposible conocer con exactitud el valor de ésta para un sistema, en un estado concreto, pero si podemos conocer la variación de energía interna en un proceso.

- ΔU = variación de energía interna; magnitud extensiva y función de estado.
- W = trabajo; de **compresión** (W<0) o de **expansión** (W>0)

Si aplicamos este principio a los distintos procesos termodinámicos resulta:

PROCESO		
• Isocórico	V=cte ⇒ W=0	ΔU = Q _v CALOR TRANSFERIDO A VOLUMEN CONSTANTE
• Isotérmico	T=cte ⇒ ΔU = 0	Q = - W
• Adiabático	Q=0	ΔU = W
• Isobárico	P =cte	ΔU = Q _p + W = Q _p - P · ΔV Q _p = ΔU + P · ΔV = U ₂ - U ₁ + P · (V ₂ - V ₁) Q _p = (U ₂ + P · V ₂) - (U ₁ + P · V ₁) Q _p = H ₂ - H ₁ = ΔH CALOR TRANSFERIDO A PRESIÓN CONSTANTE

Como la mayoría de los procesos transcurren a P=cte (la atmosférica), es útil definir una función de estado que represente el calor intercambiado en esas condiciones: **entalpía H:** magnitud extensiva y función de estado

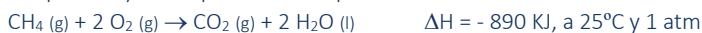


Δn = variación en número de moles de gas. Si en la reacción sólo intervienen sólidos y líquidos Q_p = Q_v.

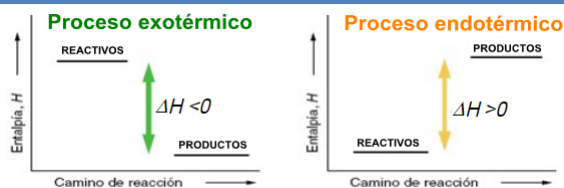
- Pero cuando intervienen gases:
- Si Δn > 0 ⇒ Q_p > Q_v
 - Si Δn < 0 ⇒ Q_p < Q_v
 - Si Δn = 0 ⇒ Q_p = Q_v

ECUACIONES TERMOQUÍMICAS:

Ecuación de una reacción en la que se especifican las sustancias que intervienen, los coeficientes estequiométricos que requiera el ajuste de la misma, el estado físico de cada sustancia y la cantidad de calor intercambiado con el entorno, así como la presión y la temperatura a la que se realiza la reacción.



Si se ajusta la ecuación con otros coeficientes estequiométricos, el valor de ΔH debe modificarse en la misma proporción y si se invierte la ecuación, el valor de ΔH cambia de signo



CÁLCULO DE LA ΔH:

El valor de la entalpía depende de las condiciones en las que se realice la reacción. Si no se indica nada se suponen **condiciones estándar (ΔH°)**:

Presión: 1 bar ≈ 1 atm y aunque no hay T estándar, se considera como tal 25°C

En los sólidos se especifica la forma alotrópica más estable y para sustancias en disolución, se refiere a **concentración 1 M**.

El cálculo de ΔH° puede hacerse de diversas formas:

- **experimental:** llevando a cabo la reacción a P=cte en un calorímetro y midiendo el calor que se intercambia con el entorno.
- **Entalpía de formación (ΔH°_f):** la entalpía estándar de formación de un compuesto es la variación de entalpía asociada al proceso de formación de 1 mol de compuesto en condiciones estándar a partir de sus elementos, también en condiciones estándar y en su estado termodinámico más estable.

No se pueden determinar valores absolutos de H, si variaciones, ΔH. Por eso es necesario un valor de referencia, un cero en la escala, que corresponde a la entalpía de formación de los elementos puros:

La ΔH°_f de los elementos (Cu, O₂, N₂, S₈, C (grafito) ... en condiciones estándar y en su estado termodinámico más estable a 25°C es nula

$$\Delta H_R^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$$

- **Entalpía de enlace:** el balance de las energías que intervienen en la rotura y formación de enlaces en una reacción permite calcular la ΔH de ésta. La energía de enlace (KJ/mol) es la requerida para romper 1 mol de enlaces y como ésta depende de los entornos atómicos, se tabulan valores medios, con lo que el cálculo de la ΔH^0_R por este procedimiento es menos exacto.

$$\Delta H^0_R = \sum \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

- **Ley de Hess:** la ΔH^0_R solo depende de los estados inicial y final, su valor es el mismo independientemente de que la reacción transcurra en una o en varias etapas. Por eso cuando una reacción se puede realizar directamente o en varias etapas, la ΔH^0_R del proceso directo coincide con la suma de las ΔH^0 de los pasos que en conjunto dan la reacción global. La ley de Hess dice que cuando una reacción puede expresarse como suma algebraica de otras, su ΔH^0_R es igual a la suma algebraica de las entalpías de las reacciones parciales.

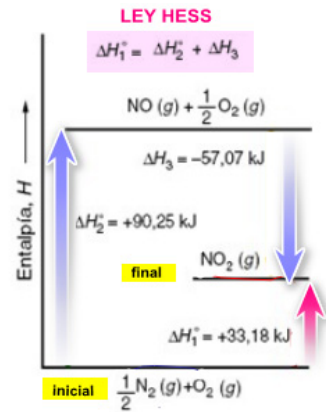
Ejemplo: En la obtención de Fe en un alto horno se produce la reacción de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ con $\text{CO}(\text{g})$ para formar $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. Halle la ΔH^0 de la reacción a partir de estos datos: ΔH^0_f (KJ·mol⁻¹) [$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$] = - 824,2; [$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$] = - 1118; [$\text{CO}(\text{g})$] = - 110,5; [$\text{CO}_2(\text{g})$] = - 393,5

Ecuación ajustada: $3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H^0_r ?$

- R₁: $2 \text{Fe}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ $\Delta H^0 = - 824,2 \text{ kJ/mol}$) · -3 Damos la vuelta a la ecuación y x 3
- R₂: $3 \text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ $\Delta H^0 = - 1118 \text{ kJ/mol}$) · -1 Damos la vuelta a la ecuación
- R₃: $\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$ $\Delta H^0 = - 110,5 \text{ kJ/mol}$) · 2 Como está y x2
- R₄: $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H^0 = - 393,5 \text{ kJ/mol}$) · 1 la escribimos tal y como está

$$3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^0_r = -3 \cdot \Delta H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \Delta H^0_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 2 \cdot \Delta H^0_{\text{CO}_2} + \Delta H^0_{\text{CO}}$$

$$\Delta H^0_r = [-3 \cdot (-824,2) - (-1118) + 2 \cdot (-393,5) + (-110,5)] \text{ kJ} = -46,4 \text{ kJ} \quad \text{La reacción es EXOTÉRMICA}$$

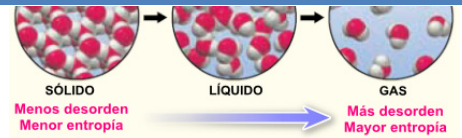


Para aplicar la ley de Hess se escriben las reacciones de formación de las sustancias dadas en los datos y se busca la forma de combinarlas algebraicamente para obtener la buscada

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA:

“En todo proceso espontáneo la entropía (desorden) del Universo aumenta”

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{ENTORNO}} > 0$$



ENTROPÍA (S): propiedad de los sistemas (extensiva y función de estado) que indica el grado de desorden de los mismos. La $S_{\text{gases}} > S_{\text{líquidos}} > S_{\text{sólidos}}$. En el cero absoluto, una sustancia pura que se encuentre como un cristal perfecto tiene $S = 0$ ya que sus partículas están infinitamente ordenadas. Este es el tercer Principio de la Termodinámica, que sirve para definir la entropía molar estándar de una sustancia, S^0 , como el incremento de entropía de 1 mol de dicha sustancia en condiciones estándar con respecto a la que le correspondería a 0K (J/mol·K)

La ΔS^0 en una reacción, a $T = \text{cte}$ puede determinarse a partir de los valores de las entropías de las sustancias que intervienen en ella:

$$S_{\text{productos}} > S_{\text{reactivos}} \quad \Delta S > 0$$

$$S_{\text{productos}} < S_{\text{reactivos}} \quad \Delta S < 0$$

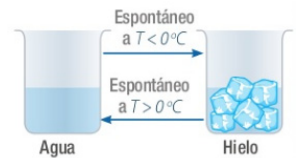
$$\Delta S^0_R = \sum n \cdot S^0_{\text{productos}} - \sum m \cdot S^0_{\text{reactivos}}$$

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y ESPONTANEIDAD DE UNA REACCIÓN:

El aumento de entropía para un sistema químico, no es condición que asegure la espontaneidad o no del proceso. Incluso puede ser imposible de aplicar al no poder conocer todas las interacciones del sistema con el entorno. Un proceso es espontáneo cuando transcurre por sí mismo. Que un proceso no sea espontáneo no significa que sea irrealizable, es factible pero solo con la acción exterior durante todo el tiempo que éste dure, por ejemplo la congelación del agua a 1 atm y 0°C. Un proceso es imposible si no se puede dar ni con acción exterior, por ejemplo la congelación del agua a 1 atm y 30°C.

En una reacción, el sistema busca no solo el estado de mínima energía, también el máximo desorden o entropía.

El 2º ppio de la termodinámica da el criterio de espontaneidad, pero basándose en el incremento de una propiedad de TODO EL UNIVERSO. Pero es posible establecer un criterio de espontaneidad sobre una propiedad del SISTEMA solamente: la energía libre de Gibbs (G) $G = H - T \cdot S$



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

En condiciones estándar:

Variación de la energía de Gibbs estándar (kJ/mol)

Variación de la entalpía estándar (kJ/mol)

Temperatura (K)

Variación de la entropía estándar (kJ/K·mol)

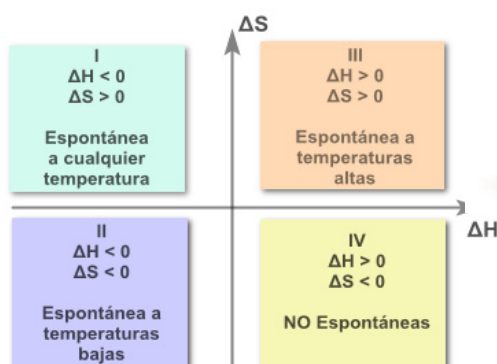
se da, normalmente, en J/K·mol por lo que hay que transformarla a kJ/K·mol

Si $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea.

Si $\Delta G > 0$, la reacción no es espontánea.

Si $\Delta G = 0$, la mezcla está en equilibrio.

“Una reacción es espontánea si la ΔG correspondiente a ese proceso es negativa”



PREDICCIÓN de la espontaneidad de un proceso

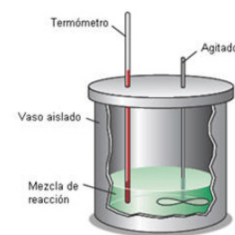
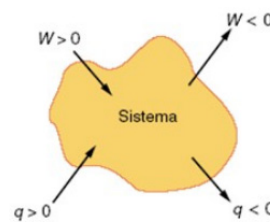
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Procesos para los que	Signo de ΔG	Espontaneidad
$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	NO espontánea
$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	espontánea a cualquier T°
$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ a T alta	espontánea a T° altas
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ a T baja	espontánea a T° bajas

- Contesta razonadamente a las siguientes preguntas:
 - ¿Por qué no se pueden conocer las propiedades microscópicas de un sistema químico?
 - ¿cuánto vale el trabajo de expansión en un proceso isocórico?
 - ¿cuáles de estas variables son extensivas: volumen, densidad, temperatura, concentración?
 - ¿puede un sistema realizar trabajo sin que se le suministre calor? ¿Podría hacerlo indefinidamente?
 - En ciertas reacciones químicas ¿la ΔH coincide con la ΔU ?

PRIMER PRINCIPIO

- Determina la variación de energía interna que sufre un sistema cuando:
 - Realiza un trabajo de 600 J y cede 40 cal al entorno
 - Absorbe 50 cal del entorno y se realiza un trabajo de compresión de 0,2 KJ
 - El gas encerrado en un recipiente de 5 L se expande adiabáticamente hasta 8 L siendo la presión exterior de 150 kPa
Sol: -167,2 J; 9 J; -450 kJ
- En un recipiente cilíndrico con un émbolo móvil se introducen 5 L de un gas a 1,4 atm de presión. Si se le suministran 200 cal, manteniendo la presión constante, el gas se expande hasta duplicar su volumen. ¿Qué variación de energía interna experimenta el gas? *Sol: 127 J*
- Un recipiente cerrado con un émbolo móvil contiene 24 g de oxígeno a 25°C y presión atmosférica. Si se suministra 2000 J al sistema, manteniéndose la presión constante, determina:
 - La temperatura final del oxígeno.
 - El trabajo de expansión realizado por el gas.
 - La variación de energía interna del sistema.
 Datos: calor específico del $O_2(g) = 911 J kg^{-1} K^{-1}$; $R = 8,31 J mol^{-1} K^{-1}$ *Sol: 116,5°C; $W=570 J$; $\Delta U= 1430 J$*
- El butano es uno de los combustibles más utilizados en el ámbito doméstico. Se quema en presencia de oxígeno dando CO_2 y H_2O , desprendiéndose 2878 kJ/mol de butano quemado. Determina:
 - La cantidad de energía que se obtiene al quemar los 12,5 kg de butano contenidos en una bombona
 - La masa de CO_2 que se vierte a la atmósfera en la combustión del apartado a)
 - La masa de butano que se necesitaría para cocer unos huevos, si se requieren 1700 kJ y el rendimiento de la cocina es del 60%
 Datos: masas atómicas (u): C=12; H=1; O=16 *Sol: $-6,2 \cdot 10^5 kJ$; 37,8 kg*
- Sabiendo que la reacción $2 HgO(s) \rightarrow 2 Hg(l) + O_2(g)$ tiene una entalpía $\Delta H_R = +181,6 kJ$ a 25°C y 1 atm de presión:
 - Dibuja su diagrama de entalpía e indica si la reacción es endotérmica o exotérmica. ¿Cuánta energía se intercambia al descomponer 100 g de óxido de mercurio (II)?
 - ¿Cuántos L de oxígeno se obtienen, medidos a 46°C y 1,5 atm, en el proceso anterior?
Datos: masas atómicas (u): Hg=200,6; O=16; $R = 0,082 atm \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. *Sol: 41,9 kJ; 4,0 L de O_2*
- Halla la variación de energía interna en la combustión de 50 g de ciclohexano (l) si el proceso tiene lugar en condiciones estándar. Datos: ΔH_f° (kJ/mol): $C_6H_{12}(l) = -62$; $CO_2(g) = -393,5$; $H_2O(l) = -285,8$; $R = 8,31 J mol^{-1} K^{-1}$
Sol: -2385 kJ
- En una bomba calorimétrica se quema una muestra de 2,44 g de naftaleno sólido ($C_{10}H_8$) a volumen constante, desprendiéndose 90,2 kJ. ¿Qué calor se hubiera desprendido a presión atmosférica y 25°C?
Datos: masas atómicas (u): C=12; H=1; $R = 8,31 J mol^{-1} K^{-1}$ *Sol: -90,3 kJ*
- La estequiometría de una hipotética reacción entre gases es: $A + 3 B \rightarrow 2 C$. Si la reacción es exotérmica a presión constante, ¿a volumen constante se desprenderá más o menos calor? ¿Y si el compuesto B fuera líquido?

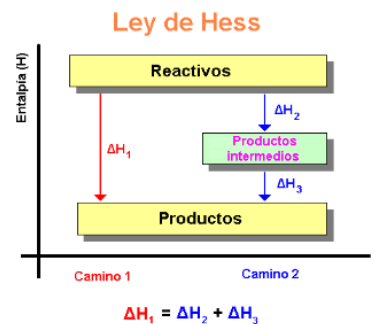

CÁLCULO DE ΔH_f° DE FORMA EXPERIMENTAL Y A PARTIR DE ΔH_f°

- Dada la ecuación: $2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(g)$ $\Delta H = -484 kJ$, razone cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas:
 - Al formarse 18 g de agua se desprenden 484 kJ
 - Para descomponer 1 mol de agua hay que aportar 484 kJ
 - La formación del agua es una reacción exotérmica
 - La reacción de formación del agua será muy rápida
- Escribe la ecuación correspondiente a la reacción de formación de las sustancias: $CH_4(g)$, etanol (l), benceno (l) y ácido nítrico (l)
- Para medir la entalpía de disolución del NaOH se colocan 100 g de agua en un calorímetro siendo la temperatura de 19°C. Se añaden 2 g de NaOH, se tapa el calorímetro y la temperatura asciende a 21°C. Datos: $c_e(H_2O) = 4180 J/kg \cdot K$; $m_{equivalente} = 20 g$ *Sol: -20,4 kJ/mol*
- La descomposición térmica del clorato de potasio ($KClO_3$) origina cloruro de potasio (KCl) y oxígeno molecular. Calcula el calor que se desprende cuando se obtienen 150 L de oxígeno medidos a 25°C y 1 atm de presión.
Datos: ΔH_f° (kJ/mol): $KClO_3(s) = -91,2$; $KCl(s) = -436$ *Sol: $\Delta H_f^\circ = -344,8 kJ$; -1411 kJ se desprenden*
- Las entalpías estándar de formación del propano (g), $CO_2(g)$ y agua (l), son respectivamente: -103,8; -393,5 y -285,8 kJ/mol. Calcula:
 - La entalpía de la reacción de combustión del propano.
 - El calor generado en la combustión de una bombona de propano de 1,8 litros a 25°C y 4 atm de presión.
 - Los kg de carbón que habría que quemar, siendo el rendimiento del 80%, para obtener la misma energía que la obtenida en la combustión de 1 kg de propano. Datos: $R = 0,082 atm \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. *Sol: -2219,9 kJ; -654,9 kJ; 1,92 kg*
- En la reacción del oxígeno molecular con el cobre para formar óxido de cobre (II) se desprenden 2,30 kJ por cada gramo de cobre que reacciona, a 298 K y 760 mm Hg. Calcula la entalpía de formación del óxido de cobre (II) y el calor desprendido a presión constante cuando reaccionan 100 L de oxígeno, medidos a 1,5 atm y 27°C. Datos: masas atóm (u): Cu=63,5; $R = 0,082 atm \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Sol: -146 kJ/mol; -1781,2 kJ

16. El dióxido de manganeso se reduce a Mn metal reaccionando con el aluminio según: $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Mn}(\text{s})$ (sin ajustar)
- Halla la entalpía de esa reacción sabiendo que las entalpías de formación ΔH_f° (kJ/mol) son: $(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1\ 676$; $(\text{MnO}_2) = -520$
 - ¿Qué energía se transfiere cuando reaccionan 10,0 g de MnO_2 con 10,0 g de Al?
Datos: masas atómicas (u): Mn=55; O=16 Sol: $\Delta H_r^\circ = -896$ kJ; - 68,7 kJ
17. La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos que vamos a considerar formada por hidrocarburos saturados de fórmula C_8H_{18} .
- Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 L de gasolina ($d = 0,78$ g/mL).
 - Halla la masa de CO_2 que se emite a la atmósfera en esa combustión.
 - Si el consumo de un vehículo es de 7 L por cada 100 km, ¿qué energía necesita por cada km recorrido?
Datos: ΔH_f° (kJ/mol): $\text{CO}_2(\text{s}) = -394$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -286$; $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) = -250$ Sol: $-1,87 \cdot 10^6$ kJ; 120,4 Kg CO_2 ; 2622 kJ/km
18. Un proceso industrial necesita 36200 kJ, que se obtienen quemando, a 25°C y 1 atm de presión, 422 L de una mezcla de etano y propano. Calcula el calor de combustión del etano y del propano y la composición molar, en porcentaje, del gas utilizado.
Datos: ΔH_f° (kJ/mol): etano (g) = -85; propano (g) = -104; $\text{CO}_2(\text{g}) = -394$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -286$; $R = 0,082$ atm·l·mol⁻¹·K⁻¹
Sol: $\Delta H_c^\circ(\text{etano}) = -1561$ kJ/mol; $\Delta H_c^\circ(\text{propano}) = -2222$ kJ/mol; 19% etano y 81% propano

CÁLCULO DE ΔH° , LEY DE HESS

19. Dependiendo de las condiciones, el hidrógeno y el oxígeno gaseosos se pueden combinar dando agua o agua oxigenada. A partir de estos procesos cuyas ΔH son conocidas, determina la del proceso de descomposición del agua oxigenada para dar oxígeno y agua.
- $$R_1: 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -571 \text{ kJ}$$
- $$R_2: \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \quad \Delta H = -187,5 \text{ kJ}$$
- Sol: -98 kJ
20. Conociendo los valores de la ΔH para los procesos que se indican, determine la ΔH para la reacción: $\text{PCl}_3(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{s})$
- $$R_1: \text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{PCl}_3(\text{l}) \quad \Delta H = -1270 \text{ kJ}$$
- $$R_2: \text{P}_4(\text{g}) + 10 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{PCl}_5(\text{s}) \quad \Delta H = -548 \text{ kJ}$$
- Sol: 180,5 kJ
21. Calcula la entalpía de formación estándar del etino ($\text{CH}\equiv\text{CH}$), sabiendo que las entalpías de combustión del $\text{C}(\text{s})$, $\text{H}_2(\text{g})$ y etino(g) son, respectivamente: -393,5; -285,8; y -1 300 kJ/mol.
Sol: 227,2 kJ/mol
22. Los calores de combustión del buta-1,3-dieno (g), hidrógeno (g) y butano (g) son, respectivamente: -2540; -285,8; y -2880 kJ/mol. Halla la variación de entalpía que se produce en la reacción de hidrogenación del buta-1,3-dieno a butano.
Sol: -231,6 kJ/mol
23. Las entalpías estándar de formación del $\text{NH}_3(\text{g})$ y del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son respectivamente: -46,11 y -285,8 kJ/mol. Además, se sabe que: $\text{NH}_3(\text{g}) + 5/4 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H^\circ = -292,3$ kJ
Con esos datos, halla la ΔH estándar de la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$ Sol: 180,6 kJ
24. El benceno líquido puede obtenerse a 15 atm y 25°C a partir de acetileno gas según la reacción $3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ la ΔH del proceso es de -631 kJ/mol. Calcula:
- La entalpía molar de la reacción de combustión del benceno líquido si la entalpía de combustión del acetileno es -1302 kJ/mol.
 - El volumen de acetileno, medido a 25°C y 0,5 atm, necesario para obtener 0,25 L de benceno ($d = 0,95$ kg/L) Sol: -3275 kJ; 446 L



CÁLCULO DE ΔH° , A PARTIR DE ENERGÍAS DE ENLACE

25. A partir de los datos de energías de enlace en kJ/mol: (H-H)=436; (N-H)= 388; (N≡N)=944 determina la entalpía de formación estándar del amoniaco.
Sol: -38 kJ/mol
26. Calcula la entalpía de la reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ a partir de:
- Las energías de enlace Sol: -102 kJ
 - Las entalpías de formación Sol: -99,4 kJ
- Datos: ΔH_f° (kJ/mol): $\text{CH}_4 = -74,9$; $\text{CH}_3\text{Cl} = -82$; $\text{HCl} = -92,3$. Energías de enlace (kJ/mol): C-H= 414; Cl-Cl= 244; C-Cl= 330; H-Cl= 430
27. A partir de los siguientes datos: Entalpía estándar de sublimación del $\text{C}(\text{s}) = 717$ kJ/mol
 ΔH_f° del $\text{CH}_3\text{-CH}_3(\text{g}) = -85$ kJ/mol Entalpía media del enlace H-H = 436 kJ/mol Entalpía media del enlace C-C = 347 kJ/mol
- Calcula la variación de entalpía de la reacción: $2 \text{C}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3(\text{g})$ e indica si es exotérmica o endotérmica.
 - Determina el valor medio del enlace C-H Sol: -1519 kJ (exotérmico); $\Delta H^\circ(\text{C-H})=413$ kJ/mol

Utilizando los valores de las entalpías de enlace calcula la entalpía de hidrogenación del eteno

Partimos de la ecuación:

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{e,\text{rotos}} - \sum \Delta H_{e,\text{formados}}$$

■ Para la hidrogenación del eteno:

$$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$$

- Enlaces rotos: 1 (C=C) + 4 (C-H) + 1 (H-H)
- Enlaces formados: 1 (C-C) + 6 (C-H)

$$\Delta H_r = (612 + 4 \cdot 412 + 436) - (348 + 6 \cdot 412)$$

$$\Delta H_r = -124 \text{ kJ/mol}$$

ESPONTANEIDAD

28. Sin hacer ningún cálculo, predice el signo de la ΔS de los siguientes procesos
- $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
 - $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$
 - $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$
 - $2 \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$
29. Explique si estos procesos serán o no espontáneos a cualquier temperatura, a T^ª altas, a temperaturas bajas o no lo serán nunca:
- $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92,4$ kJ
 - $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = 43$ kJ/mol
30. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:
- Si una reacción es endotérmica y se produce un aumento de orden en el sistema, ¿nunca será espontánea?
 - Si una reacción es espontánea y ΔS es positivo ¿necesariamente debe ser exotérmica?
 - La reacción: $\text{A}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$ es espontánea a cualquier temperatura. Por lo tanto, si $\Delta S > 0$, ¿podemos deducir que $\Delta H < 0$?
 - En la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno, ¿tendrán valores parecidos ΔG y ΔH ?
 - ¿Por qué muchos procesos de disolución son endotérmicos y sin embargo espontáneos a temperatura ambiente?