



## 2016-Septiembre

### Pregunta B5.-

a) Usando la ley de los gases ideales  $PV=nRT \rightarrow n=PV/RT$

Usamos el convenio IUPAC de signos, y al indicarse calor liberado tomamos signo negativo

$$\Delta H_r^0 / \text{mol } NH_3(g) = \frac{\Delta H_r^0}{n} = \frac{-15,5 \text{ kJ}}{0,75 \cdot 1} = -505 \text{ kJ/mol } NH_3(g)$$

$$0,082 \cdot (273+25)$$

*Comentario: se pide "entalpía de reacción", y como se comenta en más ejercicios y apuntes "Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión". Si fuese así, el resultado estaría en el propio enunciado y serían -15,5 kJ, pero se calcula la entalpía de reacción por mol de NH<sub>3</sub> (g) dados los datos proporcionados.*

a)  $\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(NCl_3(g)) + 3\Delta H_f^0(HCl(g)) - \Delta H_f^0(NH_3(g)) - 3\Delta H_f^0(Cl_2(g)) =$   
 $-505 = \Delta H_f^0(NCl_3(g)) + 3 \cdot (-92,3) - (-46,1) - 3 \cdot 0$

$\Delta H_f^0(NCl_3(g)) = -505 + 276,9 - 46,1 = -274,2 \text{ kJ/mol } NCl_3(g)$

## 2016-Junio

### Pregunta A4.-

a)  $\Delta H_r^0 = \Delta H^0(CaO) + \Delta H^0(CO_2) - \Delta H^0(CaCO_3) = -633 - 394 - (-1207) = 180 \text{ kJ/mol } CaCO_3$

Valor positivo, es una descomposición térmica y es un proceso endotérmico.

b)  $\Delta S_r^0 = \Delta S^0(CaO) + \Delta S^0(CO_2) - \Delta S^0(CaCO_3) = 40 + 214 - 93 = 161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ } CaCO_3$

c) Para que sea espontáneo  $\Delta G^0 < 0$ , hallamos el valor para el que es 0.

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0 \rightarrow T = \Delta H^0 / \Delta S^0 = 180 \cdot 10^3 / 161 = 1118 \text{ K}$

Para valores de temperatura mayores a 1118 K el término  $-T\Delta S^0$  será más negativo ( $\Delta S^0$  es positiva) y  $\Delta G^0$  será negativa y el proceso será espontáneo.

d)  $10,1 \text{ g } CaO \cdot \frac{1 \text{ mol } CaO}{40 + 16 \text{ g } CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaO} \cdot \frac{180 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CaCO_3} = 32,46 \text{ kJ}$  Positivo, aportado.

## 2016-Modelo

### Pregunta B2.-

a)  $NH_3(g) + (5/4) O_2(g) \rightarrow NO(g) + (3/2) H_2O(l)$

*El ajuste lo realizamos para un mol de amoníaco, ya que se puede ver como una combustión, y las variaciones en esos casos se indican por mol de sustancia que combustiona.*

$\Delta H_r^0 = \Delta H^0(NO) + (3/2) \Delta H^0(H_2O) - (\Delta H^0(NH_3) + (5/4) \Delta H^0(O_2))$

$\Delta H_r^0 = 90 + (3/2) \cdot (-286) - (-46 + (5/4) \cdot 0) = -293 \text{ kJ}$

*Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.*

b)  $\Delta G_r^0 = \Delta G^0(NO) + (3/2) \Delta G^0(H_2O) - (\Delta G^0(NH_3) + (5/4) \Delta G^0(O_2))$

$\Delta G_r^0 = 86 + (3/2) \cdot (-237) - (-17 + (5/4) \cdot 0) = -252,5 \text{ kJ}$

c)  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \rightarrow \Delta S^0 = -(\Delta G^0 - \Delta H^0) / T = -(-252,5 - (-293)) / (273 + 25) = -0,1359 \text{ kJ/K} = -135,9 \text{ J/mol}$

La variación de entropía es negativa, la entropía disminuye ya que disminuye el número de moles gaseosos al pasar de reactivos a productos.

d) Si  $\Delta G^0 = 0 \rightarrow 0 = -293 - T \cdot (-0,1359) \rightarrow T = 293 / 0,1359 = 2156 \text{ K}$

Como  $\Delta S < 0$  y  $\Delta H < 0$ , será espontánea a  $T < 2156 \text{ K}$ , ya que en ese caso el término  $\Delta H$  negativo prevalece frente al término  $-T\Delta S$  positivo, y  $\Delta G$  será negativo.

*Nota: resolución no necesita dato R del enunciado. Si se realizan ajustes distintos (por ejemplo no fraccionarios multiplicando todos los coeficientes estequiométricos por 4), las variaciones de H, G y S se multiplican por el mismo factor, pero no varía T del apartado d.*

## 2015-Septiembre

### Pregunta A2.-

a) Falso. Una reacción espontánea implica  $\Delta G < 0$ , y  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Si la reacción es endotérmica,  $\Delta H > 0$ , pero si  $\Delta S > 0$ , a temperaturas elevadas el término  $-T\Delta S$  puede ser lo suficientemente grande



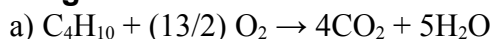
para que  $\Delta G$  sea negativo.

### Pregunta B3.-

d) La espontaneidad nos la indica  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , siendo espontánea si  $\Delta G < 0$ .

Como se indica que  $\Delta S < 0$ , el término  $-T\Delta S$  siempre será positivo. Como se indica que  $\Delta H < 0$ , la suma de ambos términos será negativa y la reacción será espontánea para valores de T bajos.

### Pregunta B4.-



b) Planteamos  $\Delta H_r = \sum E_{\text{enlaces rotos}} - \sum E_{\text{enlaces formados}}$

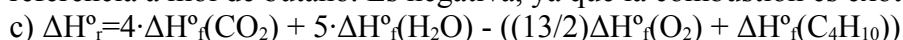
Se rompen: 3 enlaces C-C, 10 enlaces C-H y 13/2 enlaces O=O

Se forman: 8 enlaces C=O y 10 enlaces O-H

$$\Delta H_r = 3 \cdot E(C-C) + 10 \cdot E(C-H) + (13/2) \cdot E(O=O) - (8 \cdot E(C=O) + 10 \cdot E(O-H))$$

$$\Delta H_r = 3 \cdot 347 + 10 \cdot 415 + (13/2) \cdot 498 - (8 \cdot 802 + 10 \cdot 460) = -2588 \text{ kJ/mol}$$

La entalpía de reacción es de combustión la expresamos en kJ/mol al quedar claro que hace referencia a mol de butano. Es negativa, ya que la combustión es exotérmica.



$$\Delta H_r = 4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8) - (0 + (-125,6)) = -2877,4 \text{ kJ/mol}$$

d) La reacción de vaporización del agua es  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ , que llamamos D. Llamamos B a la reacción del apartado b, con todos los productos en estado gaseoso, y C a la reacción del apartado c. Podemos plantear  $D = 1/5(B - C)$ , y utilizando la ley de Hess  $\Delta H(D) = 1/5(\Delta H(B) - \Delta H(C)) = 1/5(-2588 - (-2877,4)) = 57,88 \text{ kJ/mol}$ . Positiva, ya que la vaporización es un proceso endotérmico.

Se puede ver que es un valor aproximado, cercano al real que es de unos 44 kJ/mol

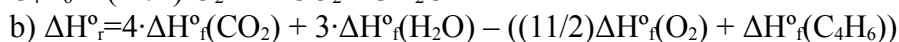
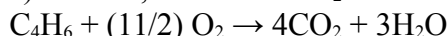
[https://en.wikipedia.org/wiki/Water\\_\(data\\_page\)#Thermodynamic\\_properties](https://en.wikipedia.org/wiki/Water_(data_page)#Thermodynamic_properties)

## 2015-Junio-Coincidentes

### Pregunta A3.-

(Nota: a pesar de las indicaciones realizadas por escrito desde septiembre de 2012, el enunciado del examen de junio coincidentes de 2015 utiliza la nomenclatura de 1979 en lugar de la de 1993. 1,3-butadieno del enunciado es según IUPAC 1979, según IUPAC 1993 sería butan-1,3-dieno).

a) butan-1,3-dieno es  $CH_2=CH-CH=CH_2 = C_4H_6$



$$\Delta H_r = 4 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - ((11/2) \cdot 0 + 108,8) = -2540,2 \text{ kJ}$$

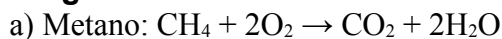
Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.

c) La variación de entropía será negativa, ya que se pasa de reactivos en estado gaseoso ( $1 + 11/2 = 6,5$  mol gas en reactivos) a productos en estado gaseoso con un número menor de moles gaseosos (4 mol  $CO_2$  gas) y a un producto líquido.

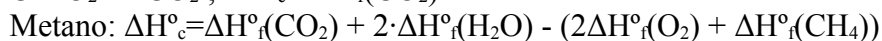
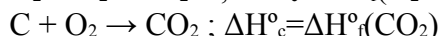
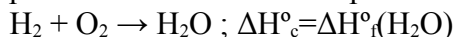
d) La espontaneidad nos la indica  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , siendo espontánea si  $\Delta G < 0$ .

Como  $\Delta S < 0$ , el término  $-T\Delta S$  siempre será positivo. Como  $\Delta H < 0$ , la suma de ambos términos será negativa y la reacción será espontánea para valores de T bajos.

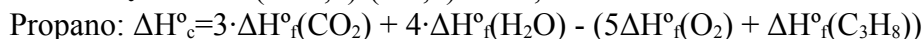
### Pregunta B4.-



b) Enunciado no da explícitamente entalpías de formación de  $H_2O$  ni  $CO_2$ , pero sí implícitamente: si planteamos las reacciones para las que se dan entalpías de combustión, vemos que coinciden



$$\Delta H_c^\circ = -393 + 2 \cdot (-285,8) - (-74,8) = -889,8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_c^\circ = 3 \cdot (-393) + 4 \cdot (-285,8) - (-103,8) = -2218,4 \text{ kJ/mol}$$



$$\text{c) Metano: } 10^3 \text{ g CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{12+4 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{12+16 \cdot 2 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 2750 \text{ g CO}_2$$

$$\text{Propano: } 10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{12 \cdot 3+8 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{3 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{12+16 \cdot 2 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 3 \cdot 10^3 \text{ g CO}_2$$

$$\text{d) Metano: } 10^3 \text{ g CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{12+4 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{-889,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_4} = -55 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

$$\text{Propano: } 10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{12 \cdot 3+8 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{-2218,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = -50,4 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

## 2015-Junio

### Pregunta A2.-

a)  $3\text{C (s)} + 4\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{(g)}$ , exotérmica ya que  $\Delta H < 0$

b)  $\text{N}_2\text{(g)} + 5/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5\text{(g)}$ , endotérmica ya que  $\Delta H > 0$

c)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{O(l)}$ . exotérmica ya que  $\Delta H < 0$

d)  $3\text{C (s)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2\text{(g)}$ , endotérmica ya que  $\Delta H > 0$

### Pregunta B5.-

a)  $\Delta H^\circ_r = 2\Delta H^\circ_f(\text{NO (g)}) + 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O (l)}) - (2\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3\text{(g)}) + 5/2 \Delta H^\circ_f(\text{O}_2\text{(g)}))$

$\Delta H^\circ_r = 2 \cdot 90,29 + 3 \cdot (-285,8) - (2 \cdot (-46,19) + 5/2 \cdot 0) = -584,44 \text{ kJ}$ , exotérmica ya que  $\Delta H < 0$

*Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no en kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.*

b) El número de moles en estado gaseoso disminuye, ya que hay 4,5 moles gaseosos en reactivos y 2 moles en productos, habiendo un producto líquido. La entropía en estado gaseoso es mayor que en estado líquido, por lo que la entropía de los reactivos es mayor. El signo de la variación de entropía, productos menos reactivos, es negativa, "el sistema se ordena".

Como la reacción tiene variación de entalpía negativa y variación de entropía negativa, la variación de energía de Gibbs  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  será negativa a bajas temperaturas, para que el término negativo  $\Delta H$  prevalezca sobre el positivo " $-T\Delta S$ ".

c) Usamos factores de conversión

$$1 \text{ kg NH}_3 \cdot \frac{1000 \text{ g NH}_3}{1 \text{ kg NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{14+3 \cdot 1 \text{ g NH}_3} \cdot \frac{2 \text{ mol NO}}{2 \text{ mol NH}_3} \cdot \frac{14+16 \text{ g NO}}{1 \text{ mol NO}} \cdot \frac{1 \text{ kg NO}}{1000 \text{ g NO}} = 1,76 \text{ kg NO}$$

Con el primer factor pasamos a gramos

Con el segundo factor tenemos los moles de amoníaco

Con el tercer factor usamos la estequiometría para obtener los moles de NO

Con el cuarto factor tenemos los gramos de NO

Con el quinto factor pasamos a kg como pide el enunciado.

## 2014-Septiembre

### Pregunta B5.-

a) Planteamos las reacciones de combustión y aplicamos la ley de Hess

Propano:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_8$

Propano:  $\text{C}_3\text{H}_8\text{(l)} + 5\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 3\text{CO}_2\text{(g)} + 4\text{H}_2\text{O(l)}$

$\Delta H^\circ_c(\text{Propano}) = 3\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 4\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - (\Delta H^\circ_f(\text{C}_3\text{H}_8) + 5\Delta H^\circ_f(\text{O}_2))$

$\Delta H^\circ_c(\text{Propano}) = 3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8) - (-119,8 + 5 \cdot 0) = -2203,9 \text{ kJ/mol propano}$

Butano:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_{10}$

Butano:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{(l)} + 13/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 4\text{CO}_2\text{(g)} + 5\text{H}_2\text{O(l)}$

$\Delta H^\circ_c(\text{Butano}) = 4\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 5\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - (\Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10}) + 13/2 \Delta H^\circ_f(\text{O}_2))$

$\Delta H^\circ_c(\text{Butano}) = 4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8) - (-148,0 + 13/2 \cdot 0) = -2855 \text{ kJ/mol butano}$

Ambas son combustiones y son exotérmicas, entalpías negativas según convenio IUPAC.

b) Como sabemos la entalpía de combustión de cada uno de los dos componentes y la energía desprendida en la combustión de la mezcla, podemos calcular su composición

Masa molar( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) =  $3 \cdot 12 + 8 = 44 \text{ g/mol C}_3\text{H}_8$



Masa molar( $C_4H_{10}$ )= $4 \cdot 12 + 10 = 58$  g/mol  $C_4H_{10}$

Llamamos x e y a los números de moles de propano y de butano en 1 kg de GLP

$$n(C_3H_8) = m(C_3H_8) / M(C_3H_8) \rightarrow 44x = m(C_3H_8)$$

$$n(C_4H_{10}) = m(C_4H_{10}) / M(C_4H_{10}) \rightarrow 58y = 1000 - m(C_3H_8)$$

Si sumamos ambas expresiones:  $44x + 58y = 1000$

Utilizamos el dato energía desprendida:

$$x \cdot (-2203,9) + y \cdot (-2855) = -4,95 \cdot 10^4$$

$$2203,9x + 2855y = 4,95 \cdot 10^4$$

Resolvemos el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas

Despejando de la primera:  $x = (1000 - 58y) / 44$

Sustituyendo en la segunda:  $2203,9(1000 - 58y) / 44 + 2855y = 4,95 \cdot 10^4$

$$-2905,1y + 2855y = 4,95 \cdot 10^4 - 50088,6$$

$$y = (4,95 \cdot 10^4 - 50088,6) / (-2905,1 + 2855) = 11,75 \text{ mol } C_4H_{10}$$

$$x = (1000 - 58 \cdot 11,75) / 44 = 7,24 \text{ mol } C_3H_8$$

c) La cantidad de  $CO_2$  emitida será la asociada a la combustión de cada uno de los componentes:

La estequiometría indica que se emiten 3 mol de  $CO_2$  por cada mol de propano, y 4 mol de  $CO_2$  por cada mol de butano. Como en 1 kg tenemos 7,24 mol propano y 11,75 mol butano, tendremos

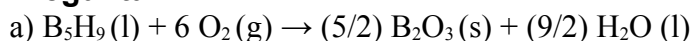
$$3 \cdot 7,24 + 4 \cdot 11,75 = 68,72 \text{ mol } CO_2$$

Masa molar( $CO_2$ )= $12 + 2 \cdot 16 = 44$  g/mol  $CO_2$

Obtendremos  $68,72 \cdot 44 = 3023,68$  g  $CO_2 = 3,024$  kg  $CO_2$

### **2014-Junio-Coincidentes**

#### **Pregunta A4.-**



El ajuste lo realizamos para un mol de pentaborano-9, ya que luego se nos pide variación de entalpía para reacción de combustión, y esas variaciones se indican por mol de sustancia que combustiona.

$$b) \Delta H_c^\circ = (9/2) \Delta H_f^\circ(H_2O) + (5/2) \Delta H_f^\circ(B_2O_3) - (6 \cdot \Delta H_f^\circ(O_2) + \Delta H_f^\circ(B_5H_9))$$

$$\Delta H_c^\circ = (9/2) \cdot (-286) + (5/2) \cdot (-1270) - (6 \cdot 0 + (-73,2)) = -4388,8 \text{ kJ/mol}$$

c) La espontaneidad nos la indica  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , siendo espontánea si  $\Delta G < 0$ .

En la reacción la entropía disminuye, ya que se pasa de reactivos líquidos y gaseosos a productos sólidos y líquidos, por lo que  $\Delta S < 0$ , y el término  $-T\Delta S$  siempre será positivo. Como  $\Delta H < 0$ , la suma de ambos términos será negativa y la reacción será espontánea para valores de T bajos.

$$d) 22 \text{ g } B_5H_9 \cdot \frac{1 \text{ mol } B_5H_9}{5 \cdot 10,8 + 9 \cdot 1,0 \text{ g } B_5H_9} \cdot \frac{-4388 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } B_5H_9} = -1532,6 \text{ kJ}$$

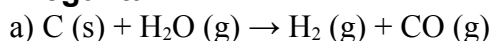
#### **Pregunta B3.-**

c) Falso. La espontaneidad nos la indica  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , siendo espontánea si  $\Delta G < 0$ .

En la reacción la entropía disminuye, ya que el número de moles gaseosos se reduce pasando de 2 en reactivos a 1 en productos, por lo que  $\Delta S < 0$ , y el término  $-T\Delta S$  siempre será positivo. Como  $\Delta H > 0$ , la suma de ambos términos siempre será positiva, y la reacción no será espontánea a ninguna temperatura.

### **2014-Junio**

#### **Pregunta A4.-**



b) Calculamos la entalpía de la reacción:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(CO) + \Delta H_f^\circ(H_2) - (\Delta H_f^\circ(H_2O) + \Delta H_f^\circ(C)) = -110,5 + 0 - (-242,8 + 0) = 132,3 \text{ kJ/mol } C$$

Utilizamos factores de conversión

$$150 \text{ g } C_{\text{impuro}} \cdot \frac{80 \text{ g } C}{100 \text{ g } C_{\text{impuro}}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C}{12 \text{ g } C} \cdot \frac{132,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C} = 1323 \text{ kJ} \quad \text{Valor positivo, es calor aportado.}$$

c) Utilizamos factores de conversión



$$150 \text{ g C impuro} \cdot \frac{80 \text{ g C}}{100 \text{ g C impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol C}} = 10 \text{ mol CO}$$

Utilizando la ley de los gases ideales,  $PV=nRT$

$$V=nRT/P=10 \cdot 0,082 \cdot (273+300)/(2000/760)=178,5 \text{ L de CO (g)}$$

### 2014-Modelo

#### Pregunta B4.-

a) Utilizando la ley de Hess  $\Delta H_c^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{B}_2\text{O}_3) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - (\Delta H_f^\circ(\text{B}_2\text{H}_6) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)) =$   
 $\Delta H_c^\circ = -1273 + 3 \cdot (-241) - (-57 + 3 \cdot 0) = -1939 \text{ kJ/mol diborano}$

Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.

b)  $M(\text{B}_2\text{H}_6) = 2 \cdot 10,8 + 6 \cdot 1 = 27,6 \text{ g/mol}$

$$E = \frac{-1939 \text{ kJ}}{1 \text{ mol diborano}} \cdot \frac{1 \text{ mol diborano}}{27,6 \text{ g diborano}} \cdot 4 \text{ g diborano} = -281 \text{ kJ} \quad (\text{negativo, combustión exotérmica})$$

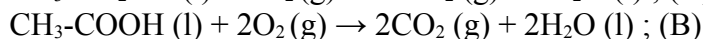
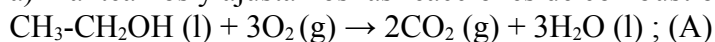
c) Se indica “agua líquida” pero en la reacción el agua se encuentra en estado gaseoso, por lo que para usar la ley de Hess haría falta la entalpía de la reacción de vaporización del agua  $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ .

Nota: el dato de masa atómica de O no se utiliza.

### 2013-Septiembre

#### Pregunta B4.-

a) Planteamos y ajustamos las reacciones de combustión del enunciado:



Calculamos los calores de combustión molares. Tomamos signo negativo según convenio al ser las combustiones exotérmicas

$$M(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}) = 12 \cdot 2 + 16 + 6 = 46 \text{ g/mol}$$

$$\Delta H_c = \frac{-75 \text{ kJ}}{2,5 \text{ g etanol}} \cdot \frac{46 \text{ g etanol}}{1 \text{ mol etanol}} = -1380 \frac{\text{kJ}}{\text{mol etanol}}$$

$$M(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 12 \cdot 2 + 2 \cdot 16 + 4 = 60 \text{ g/mol}$$

$$\Delta H_c = \frac{-21 \text{ kJ}}{1,5 \text{ g ácido acético}} \cdot \frac{60 \text{ g ácido acético}}{1 \text{ mol ácido acético}} = -840 \frac{\text{kJ}}{\text{mol ácido acético}}$$

b) Llamando C a la reacción del enunciado  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH (l)} + \text{O}_2\text{ (g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH (l)} + \text{H}_2\text{O (l)}$ , podemos plantear  $C=A-B$ , y utilizando la ley de Hess

$$\Delta H_r(C) = \Delta H_r(A) - \Delta H_r(B) = -1380 - (-840) = -540 \text{ kJ/mol}$$

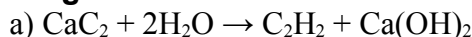
c) En las reacciones  $P=\text{cte}$ ,  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ , luego  $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$

Como el único reactivo o producto en estado gaseoso es el oxígeno, podemos plantear utilizando la ley de los gases ideales  $V=nRT/P$  siendo n el número de moles de oxígeno, iguales por estequiometría al de etanol.  $\Delta n = (0-n) = -n$ , ya que en productos no hay gas. Si lo expresamos por mol, será  $\Delta V = -RT/P$

$$\Delta U = \Delta H + RT = -540 \text{ kJ/mol} + 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 298 \text{ K} = -537,5 \text{ kJ/mol}$$

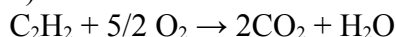
### 2013-Junio-Coincidentes

#### Pregunta A4.-



Nota: apartado a) idéntico a 2008-Junio-Problema-1B-a

b) Planteamos la reacción de combustión del acetileno



Utilizando la ley de Hess  $\Delta H_c^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - ((5/2) \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2)) =$   
 $-1296 = 2 \cdot (-393) + (-286) - ((5/2) \cdot 0 + \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2))$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 1296 + 2 \cdot (-393) + (-286) = 224 \text{ kJ/mol}$$

c) Utilizando la ley de Hess  $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{Ca(OH)}_2) - (2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ(\text{CaC}_2)) =$

$$\Delta H_r^\circ = 224 + (-986) - (2 \cdot (-393) + (-59)) = 83 \text{ kJ}$$

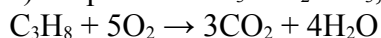


Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.

### 2013-Junio

#### Pregunta A4.-

a) Propano es  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_8$



b) Con los datos proporcionados planteamos  $\Delta H_c = \sum E_{\text{enlaces rotos}} - \sum E_{\text{enlaces formados}}$

Se rompen: 2 enlaces C-C, 8 enlaces C-H y 5 enlaces O=O

Se forman: 6 enlaces C=O y 8 enlaces O-H

$$\Delta H_c = 2 \cdot E(\text{C-C}) + 8 \cdot E(\text{C-H}) + 5 \cdot E(\text{O=O}) - (6 \cdot E(\text{C=O}) + 8 \cdot E(\text{O-H}))$$

$$\Delta H_c = 2 \cdot 347 + 8 \cdot 415 + 5 \cdot 494 - (6 \cdot 730 + 8 \cdot 460) = -1576 \text{ kJ/mol}$$

La entalpía de combustión la expresamos en kJ/mol al quedar claro que hace referencia a mol de propano. Es negativa, ya que la combustión es exotérmica.

c) Usamos factores de conversión para calcular los moles de  $\text{CO}_2$  obtenidos:

$$5990 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8}{1576 \text{ kJ}} \cdot \frac{3 \text{ mol } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8} = 11,4 \text{ mol } \text{CO}_2$$

Utilizando la ley de los gases ideales, utilizando la equivalencia de  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{11,4 \cdot 0,082 \cdot (273+25)}{1} = 278,6 \text{ L}$$

### 2013-Modelo

#### Pregunta A1.-

d) Los productos están todos en estado gaseoso, y no todos los reactivos están en estado gaseoso ya que uno está en estado líquido. La entropía en estado gaseoso es mayor que en estado líquido, por lo que la entropía de los productos es mayor. El signo de la variación de entropía, productos menos reactivos, es por lo tanto positiva, "el sistema se desordena"

#### Pregunta A4.-

a)  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

Cualitativamente es la reacción inversa a la combustión.

b) Utilizando la ecuación de los gases ideales calculamos el número de moles de  $\text{O}_2$  en 10 L en esas condiciones de P y T.  $n = PV/RT = (700/760) \cdot 10 / (0,082 \cdot (273+22)) = 0,38 \text{ mol } \text{O}_2$

$$0,38 \text{ mol } \text{O}_2 \cdot \frac{6 \text{ mol } \text{CO}_2}{6 \text{ mol } \text{O}_2} \cdot \frac{12 + 16 \cdot 2 \text{ g } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} = 16,72 \text{ g } \text{CO}_2$$

$$\text{c) } 0,38 \text{ mol } \text{O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{6 \text{ mol } \text{O}_2} \cdot \frac{12 \cdot 6 + 12 + 6 \cdot 16 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 11,4 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

d) Utilizando la ley de Hess  $\Delta H_r^\circ = 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - (6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2))$

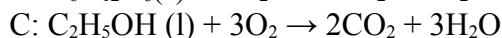
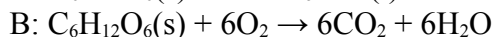
$$\Delta H_r^\circ = 0 + (-1271) - (6 \cdot (-286) + 6 \cdot (-394)) = 2809 \text{ kJ}$$

Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.

### 2012-Septiembre

#### Pregunta A4.-

a) No tenemos como datos entalpías de formación, sino entalpías de combustión. Planteamos las reacciones de combustión y nombramos las reacciones.



Podemos plantear que  $A = B - 2C$

$$\Delta H_r^\circ(A) = \Delta H_r^\circ(B) - 2\Delta H_r^\circ(C) = -2813 - 2 \cdot (-1367) = -79 \text{ kJ/mol glucosa}$$

$$\text{b) } 4,6 \text{ g etanol} \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{12 \cdot 2 + 6 + 16 \text{ g etanol}} \cdot \frac{1 \text{ mol glucosa}}{2 \text{ mol etanol}} \cdot \frac{-79 \text{ kJ}}{1 \text{ mol glucosa}} = -3,95 \text{ kJ}$$



c) La espontaneidad viene dada por el signo de la variación de energía de Gibbs,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Sabemos que la reacción tiene  $\Delta H < 0$ , es exotérmica. Como en la reacción se pasa de sólido a líquido y gas, aumenta el desorden y la variación de entropía es positiva,  $\Delta S > 0$ . Por lo tanto para que sea espontánea,  $\Delta G < 0$ , como término de  $\Delta H$  es negativo y  $-T\Delta S$  también será negativo, será espontánea a cualquier temperatura. Realmente el rango de temperaturas para la reacción está condicionada porque, como indica el enunciado, intervienen microorganismos que necesitarán cierto rango de temperaturas.

**2012-Junio****Pregunta A4.-** (Muy similar a 2001-Septiembre-Problema 2A, varían datos y apartados)a)  $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$  (llamamos ecuación A)

b) Escribimos y ajustamos la reacción de combustión del benceno.

 $C_6H_6 + 15/2 O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$  (llamamos ecuación B)

$$1 \text{ g benceno} \cdot \frac{1 \text{ mol benceno}}{12 \cdot 6 + 6 \text{ g benceno}} \cdot \frac{-3270 \text{ kJ}}{1 \text{ mol benceno}} = -41,86 \text{ kJ}$$

c) No tiene sentido plantear las reacciones de formación, ya que no tenemos las entalpías de formación, sino las entalpías de combustión

Planteamos para el acetileno

 $C_2H_2 + 5/2 O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$  (llamamos ecuación C)Podemos plantear que  $3C - B = A$ , luego $\Delta H_A = 3 \cdot \Delta H_C - \Delta H_B = 3 \cdot (-1300) - (-3270) = -630 \text{ kJ}$ . Reacción exotérmica ( $\Delta H < 0$ ). Aunque el enunciado indique un tubo al rojo no tiene que implicar que se aporte calor.*Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.***2012-Modelo****Pregunta 5A.-**a) En  $10^6$  g del carbón quemado tenemos $10^6 \text{ g} \cdot 0,92 / 12 \text{ g/mol de C} = 76666,7 \text{ mol de C}$  $10^6 \text{ g} \cdot 0,08 / 32 \text{ g/mol de S} = 2500 \text{ mol de S}$  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  ;  $\Delta H_f^\circ(CO_2)$  $S + O_2 \rightarrow SO_2$  ;  $\Delta H_f^\circ(SO_2)$  $Q = n(C) \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + n(S) \cdot \Delta H_f^\circ(SO_2) = 76666,7 \cdot (-393) + 2500 \cdot (-297) = -3,087 \cdot 10^7 \text{ kJ}$ b)  $n(CO_2) = n(C)$ ;  $V = nRT/P = 76666,7 \cdot 0,082 \cdot 300 / 1 = 1,886 \cdot 10^6 \text{ L}$ c)  $n(SO_2) = n(S)$ ;  $m(SO_2) = (32 + 16 \cdot 2) \text{ g/mol} \cdot 2500 \text{ mol} = 160000 \text{ g} = 160 \text{ kg de } SO_2$ d)  $n(H_2SO_4) = n(SO_2)$ ;  $m(H_2SO_4) = (2 + 32 + 16 \cdot 4) \text{ g/mol} \cdot 2500 \text{ mol} = 245000 \text{ g} = 245 \text{ kg}$ **Pregunta 4B.-**a)  $C_6H_6 + 15/2 O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$ b)  $\Delta H_c^\circ(C_6H_6) = 6 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(C_6H_6)$  ; Hemos usado  $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$  $\Delta H_c^\circ(C_6H_6) = 6 \cdot (-393) + 3 \cdot (-286) - (49) = -3265 \text{ kJ/mol}$ 

$$c) 1000 \text{ cm}^3 C_6H_6 \cdot \frac{0,879 \text{ g } C_6H_6}{1 \text{ L } C_6H_6} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_6}{6 \cdot 12 + 6 \text{ g } C_6H_6} \cdot \frac{15/2 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_6H_6} = 84,52 \text{ mol } O_2$$

Aplicando la ley de gases ideales  $V = nRT/P = 84,52 \cdot 0,082 \cdot (273 + 25) / 5 = 413,1 \text{ L}$ d)  $C_6H_6(l) \rightarrow C_6H_6(v)$  ;  $\Delta H_v^\circ = \Delta H_f^\circ(C_6H_6, v) - \Delta H_f^\circ(C_6H_6, l) = 83 - 49 = 34 \text{ kJ/mol}$ 

$$1000 \text{ cm}^3 C_6H_6 \cdot \frac{0,879 \text{ g } C_6H_6}{1 \text{ L } C_6H_6} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_6}{6 \cdot 12 + 6 \text{ g } C_6H_6} \cdot \frac{34 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_6H_6} = 383,15 \text{ kJ}$$

**2011-Septiembre****Pregunta 4A.-**La reacción ajustada es  $C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$ a)  $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(C_2H_6) - (2 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2) + \Delta H_f^\circ(C_2H_2)) = -85 - (227) = -312 \text{ kJ}$  $(\Delta H_f^\circ(H_2) = 0)$  por ser elemento en estado natural)*Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace*



referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.

$$b) \Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(C_2H_6) - (2 \cdot \Delta G_f^\circ(H_2) + \Delta G_f^\circ(C_2H_2)) = -33 - (2 \cdot 0) = -33 \text{ kJ}$$

( $\Delta G_f^\circ(H_2) = 0$  por ser elemento en estado natural)

$$c) \Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \rightarrow \Delta S_r^\circ = (-242 + 312) / (-298) = -0,235 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = -235 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(Validación lógica:  $\Delta S$  negativa, el sistema se ordena)

$$d) \Delta S_r^\circ = S^\circ(C_2H_6) - (2S^\circ(H_2) + S^\circ(C_2H_2)) \rightarrow S^\circ(H_2) = -(\Delta S_r^\circ - S^\circ(C_2H_6) + S^\circ(C_2H_2)) / 2$$

$$S^\circ(H_2) = -(-235 - 230 + 200) / 2 = 132,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

### Pregunta 1B.-

a) Verdadero: en ambos procesos disminuye el número de moles gaseosos, por lo que la entropía disminuye

b) Falso. Espontáneo a cualquier temperatura implicaría que  $\Delta G < 0$  a cualquier temperatura, pero como  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , y la variación de entropía es negativa en ambos casos, a altas temperaturas siempre tendremos  $\Delta G > 0$  y no serán espontáneos.

c) Verdadero, utilizando la ley de Hess la combustión en estado líquido se puede escribir como combustión en estado gaseoso menos licuación, por lo que  $\Delta H_{cl} = \Delta H_{cg} - \Delta H_l = -242 - (-1) = -241 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

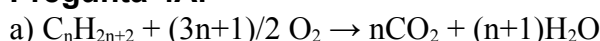
d) Falso. En la reacción de combustión de  $H_2$  gas se forman dos enlaces O-H, por lo que tan solo esos dos enlaces supondrían  $242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que es la entalpía total de la reacción, lo que implicaría que los enlaces H-H y O-O rotos no tendrían energía de enlace asociada, lo que es falso.

$$\Delta H_r = \sum E_{\text{enlaces rotos}} - \sum E_{\text{enlaces formados}}; \Delta H_r = E(H-H) + 1/2(O=O) - 2E(O-H)$$

$$-242 = E(H-H) + 1/2(O=O) - 242 \text{ implicaría } E(H-H) + 1/2(O=O) = 0.$$

### 2011-Junio

#### Pregunta 4A.-



$$\Delta H_c^\circ(C_n H_{2n+2}) = n \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + (n+1) \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(C_n H_{2n+2}); \text{ Hemos usado } \Delta H_f^\circ(O_2) = 0$$

$$-2220 = n \cdot (-393) + (n+1) \cdot (-286) - (-106);$$

$$-2220 - 106 + 286 = n(-393 - 286); n = -2040 / (-679) \approx 3$$

La fórmula molecular es  $C_3H_8$

$$b) \text{ Usando la ley de los gases ideales será } -2220 \text{ kJ/mol} \cdot (1 \cdot 50 / (0,082 \cdot (273+25))) \text{ mol} = -4542,48 \text{ kJ}$$

$$c) \text{ Utilizando la ley de los gases ideales, } n = PV/RT = 1 \cdot 50 / (0,082 \cdot (273+25)) = 2,046 \text{ mol gas}$$

$$2,046 \text{ mol gas} \cdot \frac{4 \text{ mol } H_2 O}{1 \text{ mol gas}} \cdot \frac{16 + 2 \text{ g } H_2 O}{1 \text{ mol } H_2 O} = 147,3 \text{ g } H_2 O$$

### Pregunta 2B.-

a) Verdadero. Para que sea espontánea  $\Delta G < 0$ , siendo  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ . Si es endotérmica  $\Delta H > 0$  y si aumenta el orden quiere decir que disminuye el desorden  $\Delta S < 0$ , luego  $\Delta G$  siempre será positivo a cualquier temperatura y no será espontánea.

b) Falso. La energía de activación siempre es positiva. Las reacciones exotérmicas tienen entalpía negativa.

c) Falso. Similar a apartado a, para que sea espontánea  $\Delta G < 0$ , siendo  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ . Si  $\Delta S > 0$ , para altas temperaturas  $\Delta G < 0$  independientemente del signo de  $\Delta H$  (de si es exotérmica,  $\Delta H < 0$ , o no)

d) Verdadero, se puede visualizar con un diagrama entálpico donde se representen reactivos, productos, energía de activación de reacción directa e inversa.

### 2011-Modelo

#### Pregunta 4A.-

$$a) \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(PCl_3) + \Delta H_f^\circ(Cl_2) - \Delta H_f^\circ(PCl_5) = 87,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\Delta H_f^\circ(Cl_2) = 0)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(PCl_3) + \Delta G_f^\circ(Cl_2) - \Delta G_f^\circ(PCl_5) = 37,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\Delta G_f^\circ(Cl_2) = 0)$$

$$b) \text{ Como } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \text{ tenemos que } \Delta S^\circ = (\Delta G^\circ - \Delta H^\circ) / (-T) = 170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

c) Para que sea espontánea,  $\Delta G^\circ < 0$ , empezará a ser espontánea cuando T sea mayor al valor que hace  $\Delta G^\circ = 0 = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ ;  $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 87900 / 170 = 517 \text{ K}$ . Será espontánea para temperaturas mayores de 517 K.

$$d) \Delta S^\circ = S^\circ(PCl_3) + S^\circ(Cl_2) - S^\circ(PCl_5); S^\circ(Cl_2) = \Delta S^\circ - S^\circ(PCl_3) + S^\circ(PCl_5) = 223 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$





### Pregunta 1B.-

- a) Si no estamos a la temperatura de ebullición no hay equilibrio. Por encima de  $T_{eb}$  el sistema evoluciona de forma espontánea hasta que toda el agua líquida desaparece (proceso endotérmico), quedando solo vapor de agua.
- c) El número de moles gaseosos es mayor en los productos. Por tanto, se produce un aumento del desorden y  $\Delta S^0 > 0$ .
- d)  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$ . Como  $\Delta n = 1$  (diferencia de moles gaseosos de productos menos reactivos), el segundo sumando es positivo, luego  $\Delta U < \Delta H$ .

### 2010-Septiembre-Fase General

#### Problema 2A.-

a)  $\Delta H^0_r = \Delta H^0_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 \cdot \Delta H^0_f(\text{Fe}) - (\Delta H^0_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2 \cdot \Delta H^0_f(\text{Al})) = -1672 - (-836) = -836 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 ( $\Delta H^0_f(\text{Fe})=0$ ,  $\Delta H^0_f(\text{Al})=0$ ).

Se puede hacer viendo que en las reacciones proporcionadas se da entalpía de formación, ya que la entalpía de reacción coincide con la de formación del producto, o bien invirtiendo la segunda reacción y el signo de su entalpía y sumándolas para obtener reacción la reacción y entalpía total.

b) La masa molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es de  $2 \cdot 56 + 3 \cdot 16 = 160 \text{ g/mol}$

En 16 g tenemos  $16 \text{ g} / 160 \text{ g/mol} = 0,1 \text{ mol}$

Según la estequiometría de la reacción, se desprende  $\Delta H^0_r$  por cada mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , luego se desprenderán  $0,1 \text{ mol} \cdot -836 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -83,6 \text{ kJ}$

c) La masa molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de  $2 \cdot 27 + 3 \cdot 16 = 102 \text{ g/mol}$

Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se tiene otro mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , luego tendremos el mismo número de moles y la masa será  $0,1 \text{ mol} \cdot 102 \text{ g/mol} = 10,2 \text{ g}$

#### Cuestión 1B.-

a) La entalpía de un proceso es la suma de la variación de energía interna más el trabajo mecánico,  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ . Si suponemos gases ideales y temperatura constante,  $PV=nRT$ , luego  $P\Delta V = \Delta nRT$

(I)  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + (3-1)RT = \Delta U + 2RT$

(II)  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + (2-2)RT = \Delta U$

b) En la reacción I se pasa de 1 mol a 3 moles gaseosos, mientras que en la II no hay variación de número de moles, por lo que el sistema se desordenará más en la primera y tendrá mayor variación de entropía.

### 2010-Septiembre-Fase Específica

#### Problema 1A.-



$\Delta H^0_r = 2 \cdot \Delta H^0_f(\text{CO}_2) + 3 \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0_f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - (-277,6) = -1366,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\Delta H^0_f(\text{O}_2)=0$ )

Según la ley de los gases ideales,  $n = PV/RT = 1 \cdot 100 / 0,082 \cdot (273+25) = 4,09 \text{ mol}$  de  $\text{CO}_2$

$$4,09 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{2 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{-1366,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol etanol}} = -2795,11 \text{ kJ}$$

*Comentario: si se redondean resultados intermedios, se pierde precisión antes y se lleva imprecisión al resultado final, por lo que es mejor operar y redondear sólo el resultado pedido, en este caso la energía liberada. Para este caso:*

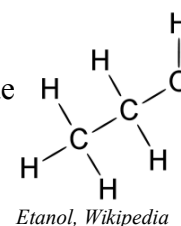
*La energía liberada será  $(1 \cdot 100 / 0,082 \cdot (273+25)) / 2 \text{ mol} \cdot (-1366,8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -2796,69 \text{ kJ}$*

b) Para calcular la energía necesaria para romper todos los enlaces de una molécula de etanol, la representamos con su fórmula desarrollada.

$E = E(\text{C}-\text{C}) + 5E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{O}) + E(\text{O}-\text{H})$

$E = 347 + 5 \cdot 414 + 351 + 460 = 3228 \text{ kJ/mol etanol}$

$$E = \frac{3228 \cdot 10^3 \text{ J}}{1 \text{ mol etanol}} \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ J}} = 33,5 \text{ eV / molécula}$$





### Cuestión 2B.-

a)  $\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) - (\Delta H_f^\circ(\text{N}_2) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)) = 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)$  ya que  $\Delta H_f^\circ(\text{N}_2) = 0$  y  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0$   
 $\Delta H_r^\circ < 0$  ya que  $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) < 0$  en enunciado.

b) El criterio de espontaneidad de una reacción química es el signo de la variación de energía de Gibbs.  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Se indica que la reacción es exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) y se ha comprobado en el apartado anterior, y además, teniendo en cuenta que en el proceso disminuye el número de moles gaseosos (pasa de 4 a 2), la variación de entropía también es negativa ( $\Delta S < 0$ , el sistema se ordena).

En las reacciones en las que la variación de entalpía y entropía tienen el mismo signo, la espontaneidad de la reacción depende de la temperatura. Como en este caso ambos términos son negativos, a temperatura baja predominará el término de entalpía,  $\Delta G < 0$  y el proceso es espontáneo, mientras que a temperatura alta predominará el término de  $-T \Delta S$  que será positivo,  $\Delta G > 0$  y el proceso es no espontáneo.

Desde el punto de vista termodinámico, la reacción es espontánea a bajas temperaturas, siendo a estas temperaturas cuando la reacción este favorecida

### Cuestión 3B.-

a) (I) Utilizando los datos del enunciado vemos como debemos representar la entalpía del producto C menor que los reactivos A+B

$$\Delta H_i^\circ = \sum p_i \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Reactivos})$$

$$\Delta H_i^\circ = \Delta H_f^\circ(C) - (\Delta H_f^\circ(A) + \Delta H_f^\circ(B)) < 0$$

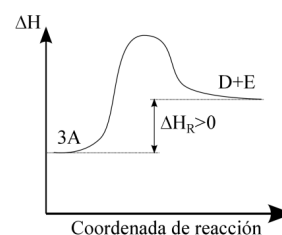
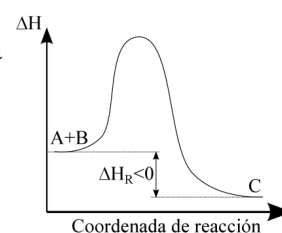
$$\Delta H_f^\circ(C) < (\Delta H_f^\circ(A) + \Delta H_f^\circ(B))$$

(II) Utilizando los datos del enunciado vemos como debemos representar la entalpía de los productos D y E mayor que los reactivos 3A

$$\Delta H_{ii}^\circ = \Delta H_f^\circ(D) + \Delta H_f^\circ(E) - \Delta H_f^\circ(3A) > 0$$

$$\Delta H_f^\circ(D) + \Delta H_f^\circ(E) > \Delta H_f^\circ(3A)$$

b)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . Como T es absoluta y es positiva,  $-T\Delta S^\circ$  será siempre positivo. En el caso de la reacción II como  $\Delta H^\circ > 0$ , siempre  $\Delta G^\circ > 0$ , por lo que no será espontánea independientemente de la temperatura.



### 2010-Junio-Coincidentes

#### Problema 1A.-

a)  $\text{C}_8\text{H}_{18} + 25/2 \text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H_c^\circ = 9 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - ((\Delta H_f^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) + 25/2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)) =$$

$$\Delta H_c^\circ = 9 \cdot (-286) + 8 \cdot (-393) - (-250 + 0) = -5468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{b) } 2000 \text{ cm}^3 \text{ C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{0,7 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ cm}^3 \text{ C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{8 \cdot 12 + 18 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{5468 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 67151 \text{ kJ}$$

$$\text{c) } 2000 \text{ cm}^3 \text{ C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{0,7 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ cm}^3 \text{ C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{8 \cdot 12 + 18 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{25/2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 153,5 \text{ mol O}_2$$

Utilizando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = (153,5 \cdot 0,082 \cdot (273 + 37)) / 2 = 1951 \text{ L de O}_2$ .

### Cuestión 2B.-

a)  $\Delta G > 0$ , luego el diamante tiene mayor energía de Gibbs que el grafito. La estabilidad está relacionada con la menor energía de Gibbs posible, luego el grafito es la forma más estable.

b) La forma estándar del C(s) es el grafito, por lo que su entalpía de formación es cero.

En la reacción  $\text{C}(\text{grafito}) \rightarrow \text{C}(\text{diamante})$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}(\text{diamante})) - \Delta H_f^\circ(\text{C}(\text{grafito})) = \Delta H_f^\circ(\text{C}(\text{diamante})) = 1,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



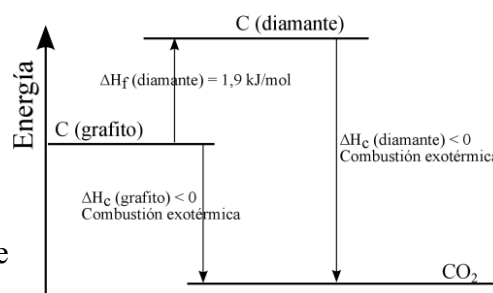
c) La reacción de combustión tanto de grafito como diamante es  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ , que tienen  $\Delta H < 0$  al ser exotérmicas.

Como la entalpía de formación del diamante a partir del grafito es positiva (endotérmica), la entalpía de combustión del diamante es mayor en valor absoluto

$$|\Delta H_f^\circ(C(\text{diamante}))| + |\Delta H_c^\circ(C(\text{grafito}))| = |\Delta H_c^\circ(C(\text{diamante}))|$$

$$\text{Luego } |\Delta H_c^\circ(C(\text{grafito}))| < |\Delta H_c^\circ(C(\text{diamante}))|$$

Se desprenderá más energía al quemar un gramo de diamante que al quemar un gramo de grafito.



### 2010-Junio-Fase General

#### Problema 1A.-

a) Los  $-890,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  es la entalpía de la reacción de combustión (negativo ya que es exotérmica).

$$\Delta H_r^\circ = 2\cdot\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - ((\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2\cdot\Delta H_f^\circ(\text{O}_2))) =$$

$$-890 = 2\cdot(-285,8) + (-393,5) - (\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2\cdot 0)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -517,6 - 393,5 + 890 = -75,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$b) 1000 \text{ g } C_2H_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_4}{12+4 \text{ g } C_2H_4} \cdot \frac{-75,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_2H_4} = -4693,75 \text{ kJ}$$

$$c) 1000 \text{ g } C_2H_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_4}{12+4 \text{ g } C_2H_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_2H_4} = 62,5 \text{ mol } CO_2$$

$$V = nRT/P = 62,5 \cdot 0,082 \cdot (273+25)/1 = 1527,25 \text{ L}$$

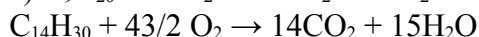
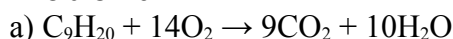
#### Cuestión 1B.-

a) Según el diagrama,  $\Delta H < 0$ , por lo que  $\Delta H = -45 \text{ kJ}$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -45000 - (273+25)\cdot 60 = -45000 - 17880 < 0$  por lo que será espontánea (De hecho al ser  $\Delta H$  y  $\Delta S$  negativas lo será a cualquier temperatura, aunque sólo se pregunta para  $25^\circ\text{C}$ )

### 2010-Junio-Fase Específica

#### Problema 1A.-



La masa molar de gasolina  $C_9H_{20}$  es  $9\cdot 12 + 20 = 128 \text{ g/mol}$

La masa molar de gasoil  $C_{14}H_{30}$  es  $14\cdot 12 + 30 = 198 \text{ g/mol}$

$$10 \text{ L gasolina} \cdot \frac{718 \text{ g gasolina}}{1 \text{ L gasolina}} \cdot \frac{1 \text{ mol gasolina}}{128 \text{ g gasolina}} \cdot \frac{-6160 \text{ kJ}}{1 \text{ mol gasolina}} = -345537,5 \text{ kJ}$$

$$10 \text{ L gasoil} \cdot \frac{763 \text{ g gasoil}}{1 \text{ L gasoil}} \cdot \frac{1 \text{ mol gasoil}}{198 \text{ g gasoil}} \cdot \frac{-7940 \text{ kJ}}{1 \text{ mol gasoil}} = -305970,7 \text{ kJ}$$

b) La masa molar de  $CO_2 = 12 + 2\cdot 16 = 44 \text{ g/mol}$

$$10 \text{ L gasolina} \cdot \frac{718 \text{ g gasolina}}{1 \text{ L gasolina}} \cdot \frac{1 \text{ mol gasolina}}{128 \text{ g gasolina}} \cdot \frac{9 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol gasolina}} \cdot \frac{44 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 22,2 \text{ kg}$$

$$10 \text{ L gasoil} \cdot \frac{763 \text{ g gasoil}}{1 \text{ L gasoil}} \cdot \frac{1 \text{ mol gasoil}}{198 \text{ g gasoil}} \cdot \frac{14 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol gasolina}} \cdot \frac{44 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 23,7 \text{ kg}$$

### 2010-Modelo

#### Problema 1A.-

a) La reacción de combustión es  $CH_3OH(l) + 3/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

$$\Delta H_r^\circ = 2\cdot\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) - (3/2\cdot\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l)))$$

$$\Delta H_r^\circ = 2\cdot(-294) + (-393) - (3/2\cdot 0 - 239) = -742 \text{ kJ/mol}$$

b) Masa molar metanol =  $12 + 16 + 4 = 32 \text{ g/mol}$

$$1000 \text{ cm}^3 \text{ metanol} \cdot \frac{0,79 \text{ g metanol}}{1 \text{ cm}^3 \text{ metanol}} \cdot \frac{1 \text{ mol metanol}}{32 \text{ g metanol}} \cdot \frac{-742 \text{ kJ}}{1 \text{ mol metanol}} = -18318,125 \text{ kJ}$$

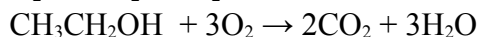
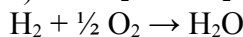
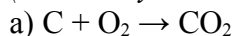


$$c) 1000 \text{ cm}^3 \text{ metanol} \cdot \frac{0,79 \text{ g metanol}}{1 \text{ cm}^3 \text{ metanol}} \cdot \frac{1 \text{ mol metanol}}{32 \text{ g metanol}} \cdot \frac{3/2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol metanol}} = 37,03 \text{ mol O}_2$$

Usando la ley de los gases ideales  $V=nRT/P=(3/2 \cdot (0,79 \cdot 1000)/32) \cdot 0,082 \cdot (273+37)/5=188,27 \text{ L O}_2$

### Cuestión 1B.-

(Nota: muy similar a 2006-Junio-Cuestión 3, cambiando etanol por metanol)



b) Las sustancias que tienen entalpía de formación nula los elementos se encuentran en su forma más estable:  $\Delta H_f^\circ(O_2)=\Delta H_f^\circ(H_2) = \Delta H_f^\circ(C) = 0$

c)  $\Delta H_c^\circ(C)=\Delta H_f^\circ(CO_2)$

$\Delta H_c^\circ(H_2)=\Delta H_f^\circ(H_2O)$

$\Delta H_c^\circ(CH_3CH_2OH)=2 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(CH_3CH_2OH)$

d)  $\Delta H_f^\circ(CH_3CH_2OH) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_c^\circ(CH_3CH_2OH) = 2 \cdot \Delta H_c^\circ(C) + 3 \cdot \Delta H_c^\circ(H_2) - \Delta H_c^\circ(CH_3CH_2OH)$

### 2009-Septiembre

#### Cuestión 2.-

a) Verdadero, ya que a medida que aumentase n aumentaría la parte asociada a productos, que son negativas ambas y harán que sea más exotérmica  $\Delta H_c^\circ=(n+1) \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) + n \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) - \Delta H_f^\circ(C_nH_{2n+2})$

b) Verdadero. El resto de componentes del aire no formarían parte de la reacción. La entalpía es una función de estado, su variación en una reacción química solo depende de las entalpías de formación de los reactivos y productos que intervienen en la reacción, los cuales no varían si en vez de usar oxígeno puro se utiliza aire ya que el nitrógeno que lleva el aire permanece inerte durante el proceso de combustión del hidrocarburo.

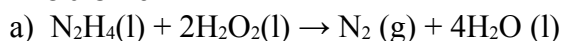
c) Verdadero. La entalpía de formación de CO es un valor negativo menor en valor absoluto que la de CO<sub>2</sub>, por lo que al estar como producto en la fórmula vista en apartado a hará que sea menor la energía desprendida, la reacción será menos exotérmica.

d) Verdadero. La entalpía de formación de H<sub>2</sub>O (vap) es un valor negativo menor en valor absoluto que la de H<sub>2</sub>O (l), por lo que al estar como producto en la fórmula vista en apartado a hará que sea menor la energía desprendida, la reacción será menos exotérmica. Cualitativamente se puede ver que parte de la energía se utiliza en el cambio de estado del agua, por lo que la energía desprendida es menor.

#### Cuestión 3.-

a) Cierto en lo referente a la entalpía de reacción, que es negativa para reacciones exotérmicas, pero falso en lo referente a la energía de activación, que es siempre positiva.

#### Problema 1A.-



b) La masa molar de la hidracina es  $2 \cdot 14 + 4 = 32 \text{ g/mol}$

$$128 \text{ g hidracina} \cdot \frac{1 \text{ mol hidracina}}{32 \text{ g hidracina}} \cdot \frac{\text{mol } N_2}{1 \text{ mol hidracina}} = 4 \text{ mol } N_2$$

Usando la ley de los gases ideales,  $V=nRT/P=4 \cdot 0,082 \cdot (273+20)/(50/760)=1460,78 \text{ L}$

c) Se liberarán  $4 \text{ mol} \cdot (-643 \text{ kJ/mol}) = -2572 \text{ kJ}$  (signo menos indica calor desprendido)

d)  $\Delta H_c^\circ(N_2H_4(l))=4 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) + \Delta H_f^\circ(N_2(g)) - (2 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O_2(l)) + \Delta H_f^\circ(H_2H_4(l)))$

$-643 = 4 \cdot (-241,8) + 0 - 2 \cdot (-187,8) - \Delta H_f^\circ(H_2H_4(l))$

$\Delta H_f^\circ(H_2H_4(l))=643 - 967,2 + 375,6 = 51,4 \text{ kJ/mol}$

### 2009-Junio

#### Problema 1A.-

a)  $\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(NO_2(g)) - (2 \cdot \Delta H_f^\circ(NO(g)) + \Delta H_f^\circ(O_2(g))) = 2 \cdot 33,18 - 2 \cdot 90,25 - 0 = -114,14 \text{ kJ}$

Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace



referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.

b)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , y para que sea espontánea  $\Delta G^\circ < 0$ . Calculamos la temperatura a la que  $\Delta G^\circ = 0$ .  $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = -114,14 \text{ kJ} / (-146,4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}) = 779,6 \text{ K}$ . Para  $T < 779,6 \text{ K}$  será espontánea ya que  $\Delta G^\circ < 0$  ya que  $-T\Delta S^\circ$  será negativo pero con menor valor absoluto que  $\Delta H^\circ$

c) Utilizando la ley de los gases ideales  $n = PV/RT = 1,2 \cdot 2 / (0,082 \cdot 293) = 0,1 \text{ mol}$  de NO

Como la entalpía de reacción es para 2 moles de NO, se desprenderán  $0,1/2 \cdot (-114,14) = -5,7 \text{ kJ}$

### 2009-Modelo

#### Cuestión 2.-

a) Formación etanol:  $2C + 3H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$

Combustión etanol:  $CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

Formación dimetil éter:  $2C + 3H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3-O-CH_3$

Combustión dimetil éter:  $CH_3-O-CH_3 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

b) Teniendo en cuenta que  $\Delta H^\circ_f(O_2) = 0$ , ponemos las expresiones matemáticas:

$$\Delta H^\circ_c(CH_3CH_2OH) = 2 \cdot \Delta H^\circ_f(CO_2) + 3 \cdot \Delta H^\circ_f(H_2O) - \Delta H^\circ_f(CH_3CH_2OH)$$

$$\Delta H^\circ_c(CH_3-O-CH_3) = 2 \cdot \Delta H^\circ_f(CO_2) + 3 \cdot \Delta H^\circ_f(H_2O) - \Delta H^\circ_f(CH_3-O-CH_3)$$

Los productos de combustión son los mismos en ambos compuestos por ser isómeros, y las entalpías de formación de  $CO_2$  y  $H_2O$  son negativas. Por lo tanto, la entalpía de combustión (que será negativa por ser exotérmica) en valor absoluto es mayor para el compuesto con menor entalpía de formación (también en valor absoluto), que al ser reactivo sumará en la expresión matemática, por lo que es decir  $|\Delta H^\circ_c(CH_3-O-CH_3)| > |\Delta H^\circ_c(CH_3CH_2OH)|$ .

### 2008-Septiembre

#### Cuestión 3.-

d) La reacción es exotérmica, ya que  $\Delta H < 0$

#### Problema 1A.-

a)  $CH_2=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$  (Pt catalizador)

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f(CH_3-CH_3) - \Delta H^\circ_f(H_2) - \Delta H^\circ_f(CH_2=CH_2) = -84,7 - 0 - 52,3 = -137 \text{ kJ/mol (exotérmica)}$$

$$b) \Delta G^\circ_r = \Delta G^\circ_f(CH_3-CH_3) - \Delta G^\circ_f(H_2) - \Delta G^\circ_f(CH_2=CH_2) = -32,9 - 0 - 68,1 = -101 \text{ kJ/mol}$$

(espontánea)

$$c) \Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ; \Delta S^\circ = (\Delta G^\circ - \Delta H^\circ) / -T = (-101 - (-137)) / -298 = -0,12 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

d) La reacción es espontánea si  $\Delta G^\circ < 0$ , calculamos la T para la que  $\Delta G^\circ = 0$

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = -137 / (-0,12) = 1142 \text{ K. Como } \Delta S^\circ < 0, \text{ si } T > 1142 \text{ K no será espontánea.}$$

### 2008-Junio

#### Cuestión 2.-

a)  $\Delta H_r = \Delta H_f(Cl_2(g)) - 2 \cdot \Delta H_f(Cl(g)) = 0 - 2 \cdot \Delta H_f(Cl(g)) < 0$ , exotérmico.

En la reacción se forma un enlace Cl-Cl sin romperse ningún otro enlace, luego  $\Delta H_r < 0$

b)  $\Delta S < 0$  ya que tenemos menor número de moles gaseosos, disminuye el desorden.

c)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ; Como  $\Delta H$  es negativo y  $\Delta S$  negativo,  $\Delta G$  será negativo y será espontánea a temperaturas bajas.

d) Por lo indicado en apartado a y por la definición de energía de enlace  $\Delta H_r = -243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### Problema 1A.-

$$b) \Delta H_r = \Delta H_f(\text{Producto mayoritario}(g)) - \Delta H_f(HBr(g)) - \Delta H_f(CH_3-CH=CH_2(g)) = -95,6 - (-36,4) - 20,4 = -79,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ; Será espontánea cuando  $\Delta G < 0$ , comprobamos a que temperatura  $\Delta G = 0$

$$T = \Delta H / \Delta S = -79,6 \cdot 1000 / (-114,5) = 695,2 \text{ K. Será espontánea para } T < 695,2 \text{ K}$$

### 2008-Modelo

#### Problema 1B.-

a)  $2NH_3(g) + CO_2(g) \rightarrow H_2N(CO)NH_2(s) + H_2O(l)$

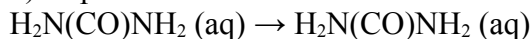
Como enunciado habla de "reacción de formación", la entalpía de formación pedida es la entalpía de la reacción indicada.

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f(H_2O(l)) + \Delta H^\circ_f(H_2N(CO)NH_2(s)) - 2 \cdot \Delta H^\circ_f(NH_3(g)) - \Delta H^\circ_f(CO_2(g))$$

$$\Delta H^\circ_r = -285,83 + (-333,19) - 2 \cdot (-46,11) - (-393,51) = -133,29 \text{ kJ/mol (exotérmico)}$$



b) El proceso de disolución es



$$\Delta H^\circ_{\text{dis}} = \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{aq})) - \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NH}_2(\text{s})) = 319,2 - (-333,19) = 652,39 \text{ kJ/mol}$$

(endotérmico)

c) El proceso de disolución es endotérmico, al tener un cambio de entalpía positivo, por lo tanto la solubilidad aumentará al aumentar la temperatura.

### 2007-Septiembre

#### Problema 2B.-

$$\Delta G^\circ_r = \Delta G^\circ_f (\text{P}) - \Delta G^\circ_f (\text{1-buteno}) - \Delta G^\circ_f (\text{HCl}) = -55,1 - (-70,4) - (-95,2) = -30,3 \text{ kJ/mol}$$

Como  $\Delta G^\circ_r < 0$  el proceso es espontáneo.

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f (\text{P}) - \Delta H^\circ_f (\text{1-buteno}) - \Delta H^\circ_f (\text{HCl}) = -165,7 - (-0,54) - (-92,3) = -72,86 \text{ kJ/mol. Reacción exotérmica.}$$

$$\text{d) En } 12,2 \text{ L de HCl (g) aplicando la ley de gases ideales tenemos } n = PV/RT = 1 \cdot 12,2 / (0,082 \cdot (273+25)) = 0,5 \text{ mol}$$

$$\text{El calor desprendido serán } 0,5 \text{ mol} \cdot (-72,86) \text{ kJ/mol} = 36,43 \text{ kJ}$$

### 2007-Junio

#### Cuestión 2.-

a)  $\Delta S < 0$  ya que disminuye el desorden del sistema al haber menor número de moles gaseosos.

b) Según el diagrama entálpico,  $\Delta H < 0$  ya que productos tienen menor entalpía que reactivos, y la reacción es exotérmica.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , por lo que como  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , para temperaturas bajas  $\Delta G < 0$  y será espontáneo.

c) Si  $\Delta H > 0$ , reacción endotérmica, la reacción tendría siempre  $\Delta G > 0$  y no sería espontánea a ninguna temperatura.

#### Problema 1B.-

c) Del apartado a tenemos la reacción  $\text{CH}_3\text{CH}_3 (\text{g}) + \text{HNO}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 (\text{g})) + \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - \Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{CH}_3 (\text{g})) - \Delta H^\circ_f (\text{HNO}_3 (\text{g}))$$

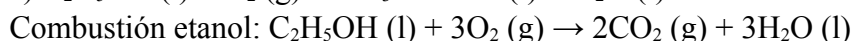
$$\Delta H^\circ_r = -236,2 + (-285,8) - (-124,6) - (-164,5) = -232,9 \text{ kJ/mol (Reacción exotérmica)}$$

d) Del apartado b una vez resuelto el equilibrio, sabemos que han reaccionado 0,183 mol de etano.

$$\text{Como el proceso es exotérmico, el calor desprendido es } 0,183 \text{ mol} \cdot (-232,9) \text{ kJ/mol} = -42,6 \text{ kJ}$$

### 2007-Modelo

#### Problema 2A.-



Invertimos la reacción de combustión del ácido etanoico y sumamos ambas reacciones, con lo que tendremos la reacción del proceso planteado, por lo que

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_c (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})) - \Delta H^\circ_c (\text{CH}_3\text{-COOH} (\text{l})) = -1372,9 - (-870,5) = -502,4 \text{ kJ/mol}$$

b) En la reacción de combustión del etanol tenemos

$$\Delta H^\circ_c = 2 \cdot \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2 (\text{g})) + 3 \cdot \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})) - 3 \cdot \Delta H^\circ_f (\text{O}_2 (\text{g}))$$

$$-1372,9 = 2 \cdot (-393,04) + 3 \cdot (-285,5) - \Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})) - 3 \cdot 0$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})) = 1372,9 + 2 \cdot (-393,04) + 3 \cdot (-285,5) = -269,68 \text{ kJ/mol}$$

### 2006-Septiembre

#### Problema 1A.-

$$\text{a) } \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (\text{Br}_2(\text{g})) - \Delta H^\circ_f (\text{Br}_2(\text{l})) = 30,91 - 0 = 30,91 \text{ kJ/mol (endotérmico)}$$

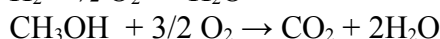
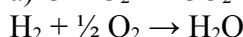
$$\text{b) } \Delta S^\circ = S^\circ (\text{Br}_2(\text{g})) - S^\circ (\text{Br}_2(\text{l})) = 245,4 - 152,2 = 93,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (aumenta el desorden)}$$

$$\text{c) } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 30,91 - (273+25) \cdot 93,2 \cdot 10^{-3} = 3,136 \text{ kJ/mol. } \Delta G^\circ = > 0, \text{ no espontáneo.}$$

$$\text{d) } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \text{ A la temperatura de ebullición } \Delta G^\circ = 0, T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 30,91 / (93,2 \cdot 10^{-3}) = 331,7 \text{ K} = 58,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

### 2006-Junio

#### Cuestión 3.-



b) Las sustancias que tienen entalpía de formación nula los elementos se encuentran en su forma más estable:  $\Delta H_f^\circ(O_2) = \Delta H_f^\circ(H_2) = \Delta H_f^\circ(C) = 0$

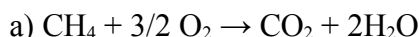
c)  $\Delta H_c^\circ(C) = \Delta H_f^\circ(CO_2)$

$\Delta H_c^\circ(H_2) = \Delta H_f^\circ(H_2O)$

$\Delta H_c^\circ(CH_3OH) = \Delta H_f^\circ(CO_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(CH_3OH)$

d)  $\Delta H_f^\circ(CH_3OH) = \Delta H_f^\circ(CO_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_c^\circ(CH_3OH) = 2 \cdot \Delta H_c^\circ(C) + 2 \cdot \Delta H_c^\circ(H_2) - \Delta H_c^\circ(CH_3OH)$

**Problema 2A.-**



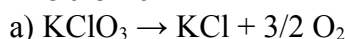
$\Delta H_c^\circ(CH_4) = \Delta H_f^\circ(CO_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(CH_4) = -394 + 2 \cdot (-242) - (-75) = -803 \text{ kJ/mol}$

b)  $4600 \text{ kJ} / 803 \text{ kJ/mol} = 5,73 \text{ mol de } CH_4$

Utilizando la ley de gases ideales,  $V = nRT/P = n \cdot R \cdot T/P = (4600/803) \cdot 0,082 \cdot (273+25)/1 = 140 \text{ L}$

**2006-Modelo**

**Problema 2A.-**



$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(KCl) + \frac{3}{2} \cdot \Delta H_f^\circ(O_2) - \Delta H_f^\circ(KClO_3) = -435,9 + \frac{3}{2} \cdot 0 - (-391,2) = -44,7 \text{ kJ/mol } KClO_3$

Proceso exotérmico.

b) Utilizando la ley de gases ideales  $n = PV/RT = (750/760) \cdot 25 / (0,082 \cdot (273+25)) = 1,01 \text{ mol } O_2$

$$1,01 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } KClO_3}{\frac{3}{2} \text{ mol } O_2} \cdot \frac{-44,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } KClO_3} = -30,1 \text{ kJ}$$

**2005-Septiembre**

**Problema 1A.-**

a)  $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(CH_3-COOH(l)) + \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) - \Delta H_f^\circ(O_2(g)) - \Delta H_f^\circ(CH_3-CH_2OH(l))$

$\Delta H_r^\circ = -487 + (-285,8) - 0 - (-227,6) = -545,2 \text{ kJ/mol}$ . Reacción exotérmica.

b)  $\Delta S_r^\circ = S^\circ(CH_3-COOH(l)) + S^\circ(H_2O(l)) - S^\circ(O_2(g)) - S^\circ(CH_3-CH_2OH(l))$

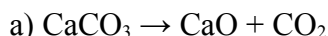
$\Delta S_r^\circ = 159,9 + 70 - 205 - 160,7 = -135,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

c)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -545,2 - (273+25) \cdot (-135,8 \cdot 10^{-3}) = -504,73 \text{ kJ/mol}$

d)  $0 = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ ;  $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = -545,2 / (-135,8 \cdot 10^{-3}) = 4014,73 \text{ K}$

**2005-Junio**

**Problema 1B.-**



$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(CaO) + \Delta H_f^\circ(CO_2) - \Delta H_f^\circ(CaCO_3) = -393,1 + (-635,1) - (-1206,9) = 178,7 \text{ kJ/mol}$ .

Reacción endotérmica.

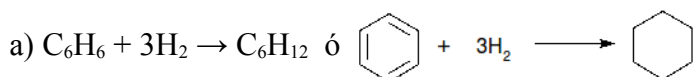
b) Masa molar de  $CaO = 40 + 16 = 56 \text{ g/mol}$

$$500 \cdot 10^3 \text{ g } CaO \cdot \frac{1 \text{ mol } CaO}{56 \text{ g } CaO} \cdot \frac{178,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CaO} \cdot \frac{1 \text{ kg carbón teóricos}}{8330 \text{ kJ}} \cdot \frac{100 \text{ reales}}{65 \text{ teóricos}} = 294,8 \text{ kg carbón}$$

Enunciado lo pide en toneladas, luego serán 0,295 t de carbón mineral.

**2005-Modelo**

**Problema 1A.-**



$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{ciclohexano}) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2) - \Delta H_f^\circ(\text{benceno}) = -156 - 3 \cdot 0 - 49 = -205 \text{ kJ/mol}$ .

$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{ciclohexano}) - 3 \cdot \Delta G_f^\circ(H_2) - \Delta G_f^\circ(\text{benceno}) = 27 - 3 \cdot 0 - 124 = -97 \text{ kJ/mol}$ .

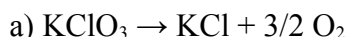
b) Aplicando la ley de los gases ideales  $n = PV/RT = 1 \cdot 10 / (0,082 \cdot 298) = 0,409 \text{ mol } H_2$

$$0,409 \text{ mol } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_6}{3 \text{ mol } H_2} \cdot \frac{-205 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_6H_6} = -27,95 \text{ kJ}$$



## 2004-Septiembre

### Problema 1A.-



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{KCl}) + 3/2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3) = -435,9 + 3/2 \cdot 0 - (-391,2) = -44,7 \text{ kJ/mol}$$

b)  $\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{KCl}) + 3/2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{O}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{KClO}_3) = -408,3 + 3/2 \cdot 0 - (-289,9) = -118,4 \text{ kJ/mol}$

c)  $\Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{KCl}) + 3/2 \cdot S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{KClO}_3) = 82,7 + 3/2 \cdot 205,0 - 143,0 = 247,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

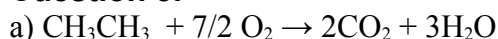
d) Masa molar clorato de potasio =  $39,1 + 35,5 + 3 \cdot 16 = 122,6 \text{ g/mol}$

$$36,8 \text{ g KClO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{122,6 \text{ g KClO}_3} \cdot \frac{3/2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol KClO}_3} = 0,45 \text{ mol O}_2$$

Utilizando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 0,45 \cdot 0,082 \cdot (273+25)/1 = 11 \text{ L}$

## 2004-Junio

### Cuestión 3.-



b)  $\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 7/2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_3) =$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_3)$$

c)  $\Delta S_r^\circ = 2 \cdot S^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 7/2 \cdot S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_3)$

d) Como una combustión es exotérmica,  $\Delta H_r^\circ < 0$

Como todos los compuestos están en fase gaseosa, aumenta el número de moles y  $\Delta S_r^\circ > 0$ , por lo que  $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$  será menor que cero.

También como es un equilibrio totalmente desplazado, es una reacción espontánea,  $\Delta G_r^\circ < 0$

### Problema 2A.-

a) La masa molar de benceno =  $6 \cdot 12 + 6 = 78 \text{ g/mol}$

$$250 \text{ cm}^3 \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{0,874 \text{ g C}_6\text{H}_6}{1 \text{ cm}^3 \text{C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{78 \text{ g C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{3 \text{ mol C}_2\text{H}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} = 8,4 \text{ mol C}_2\text{H}_2$$

Utilizando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 8,4 \cdot 0,082 \cdot (273+25)/15 = 13,7 \text{ L}$

b) La entalpía de enunciado indica  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  sin indicar mol de qué: se entiende es entalpía de formación de benceno y hace referencia a mol de benceno

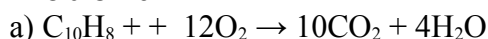
$$250 \text{ cm}^3 \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{0,874 \text{ g C}_6\text{H}_6}{1 \text{ cm}^3 \text{C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{78 \text{ g C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{-631 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} = -1667,6 \text{ kJ}$$

c) La masa molar de etino =  $2 \cdot 12 + 2 = 26 \text{ g/mol}$

$$\frac{8,4 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{26 \text{ g C}_2\text{H}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2}}{13,7 \text{ L}} = 15,94 \text{ g/L}$$

## 2004-Modelo

### Problema 2B.-



$$\Delta H_r^\circ = 10 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 12 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_8) =$$

$$\Delta H_r^\circ = 10 \cdot (-393,6) + 4 \cdot (-284,7) - 12 \cdot 0 - (-58,6) = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_3) = -5016,2 \text{ kJ/mol}$$

b) Masa molar naftaleno =  $10 \cdot 12 + 8 = 128 \text{ g/mol}$

$$100 \text{ g naftaleno} \cdot \frac{1 \text{ mol naftaleno}}{128 \text{ g naftaleno}} \cdot \frac{-5016,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol naftaleno}} = -3918,9 \text{ kJ}$$

c)  $100 \text{ g naftaleno} \cdot \frac{1 \text{ mol naftaleno}}{128 \text{ g naftaleno}} \cdot \frac{10 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol naftaleno}} = 7,8125 \text{ mol CO}_2$

Utilizando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 10 \cdot (100/128) \cdot 0,082 \cdot (273+25)/1,2 = 159 \text{ L CO}_2$

## 2003-Septiembre

### Cuestión 2.-

a) Incorrecto. Puede ocurrir que  $\Delta G = 0$ , lo que quiere decir que la reacción está en equilibrio.

b) Incorrecto. Por definición  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  y depende de la temperatura siempre que  $\Delta S$  sea distinto de cero.

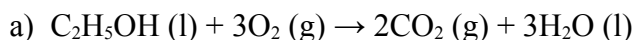




c) Correcto. El signo de la variación de energía de Gibbs nos da el criterio de espontaneidad a presión y temperatura constantes.

d) Incorrecto. El signo de  $\Delta G$  nos indica la espontaneidad, pero no la velocidad de reacción, que depende de la energía de activación.

### Problema 1A.-



$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ(O_2(g)) - \Delta H_f^\circ(C_2H_5OH(l))$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - 3 \cdot 0 - (-277,3) = -1367,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (combustión, exotérmica } \Delta H_r^\circ < 0)$$

$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot S^\circ(CO_2(g)) + 3 \cdot S^\circ(H_2O(l)) - 3 \cdot S^\circ(O_2(g)) - S^\circ(C_2H_5OH(l))$$

$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot 213,6 + 3 \cdot 69,9 - 3 \cdot 205 - 160,5 = -138,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = -1367,1 - (273+25)(-138,6 \cdot 10^{-3}) = -1325,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Por definición de entalpía  $\Delta H = \Delta U + \Delta PV$ , luego se puede despejar la variación de energía interna,  $\Delta U = \Delta H - \Delta PV$ . Para moles gaseosos  $\Delta PV = \Delta n \cdot RT$

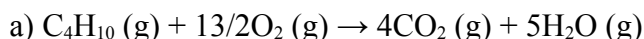
$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n \cdot RT = -1367,1 - (2-3) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \cdot (273+25)) = -1364,6 \text{ kJ}$$

c) Suponiendo como indica el enunciado que  $\Delta H_f^\circ$  y  $S^\circ$  son independientes de la temperatura

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = -1367,1 - (273+727)(-138,6 \cdot 10^{-3}) = -1228,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0, \text{ espontánea.}$$

### 2003-Junio

#### Problema 2A.-



$$\Delta H_c^\circ = \sum \text{Enlaces}_{\text{rotos}} - \sum \text{Enlaces}_{\text{formados}} =$$

$$\Delta H_c^\circ = 3 \cdot E(C-C) + 10 \cdot E(C-H) + 13/2 \cdot E(O=O) - 8 \cdot E(C=O) - 10 \cdot E(O-H) =$$

$$-2642 = 3 \cdot 346 + 10 \cdot 413 + 13/2 \cdot 487 - 8 \cdot 730 - 10 \cdot E(O-H);$$

$$E(O-H) = (-2642 - 2493,5)/(-10) = 513,55 \text{ kJ/mol}$$

b) El calor a aportar es  $Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 50000 \cdot 4,18 \cdot (27-14) = 2,717 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

$$2,717 \cdot 10^6 \text{ kJ} / 2642 \text{ kJ/mol} = 1028,39 \text{ mol de butano}$$

$$\text{Masa molar butano} = 4 \cdot 12 + 10 = 58 \text{ g/mol}$$

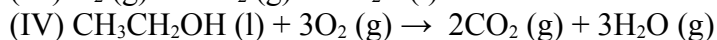
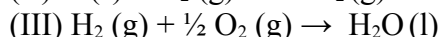
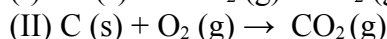
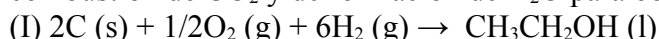
$$\text{Masa de butano necesaria: } 1028,39 \text{ mol} \cdot 58 \text{ g/mol} = 59646,62 \text{ g} = 59,6 \text{ kg}$$

$$\text{Número de bombonas necesarias: } 59,7 \text{ kg} / 6 \text{ kg/bombona} = 9,95 \rightarrow 10 \text{ bombonas.}$$

### 2003-Modelo

#### Problema 1B.-

a) Con los datos proporcionados, planteamos la reacción de formación del etanol y las reacciones de combustión de  $CO_2$  y de formación de  $H_2O$  para obtener mediante combinaciones:



$$\Delta G^\circ_I = \Delta G_f^\circ(CH_3CH_2OH(l))$$

$$\Delta G^\circ_{II} = \Delta G_f^\circ(CO_2(g))$$

$$\Delta G^\circ_{III} = \Delta G_f^\circ(H_2O(l))$$

$$\Delta G^\circ_{IV} = \Delta G_c^\circ(CH_3CH_2OH(l)) = 3 \cdot \Delta G_f^\circ(H_2O(l)) + 2 \cdot \Delta G_f^\circ(CO_2(g)) - \Delta G_f^\circ(CH_3CH_2OH(l))$$

Podemos plantear reacción I como combinación de las otras; la IV invertida y las II y III sin invertir pero multiplicadas para que desaparezcan  $CO_2$  y  $H_2O$ :

$$I = -IV + 2 \cdot II + 3 \cdot III$$

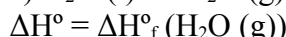
$$\Delta G^\circ_I = \Delta G_f^\circ(CH_3CH_2OH(l)) = -(\Delta G_c^\circ(CH_3CH_2OH(l))) + 2 \cdot \Delta G_f^\circ(CO_2(g)) + 3 \cdot \Delta G_f^\circ(H_2O(l)) =$$

$$\Delta G_f^\circ(CH_3CH_2OH(l)) = -(-1282,5) + 2 \cdot (-394,0) + 3 \cdot (-236,9) = -216,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ , luego  $\Delta S^\circ = (\Delta G^\circ - \Delta H^\circ)/(-T) = (-216,2 - (-277,3))/298 = -0,205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

### 2002-Septiembre

#### Problema 2B.-



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(H_2O(g)) - \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) = -242 - (-286) = 44 \text{ kJ/mol (proceso endotérmico)}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(H_2O(g)) - S^\circ(H_2O(l)) = 188 - 70 = 118 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (aumenta el desorden al pasar a gas)}$$



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 44 - (298)(118 \cdot 10^{-3}) = 8,836 \text{ kJ/mol (Reacción no espontánea)}$$

b) Equilibrio implica  $\Delta G^\circ = 0$ ,  $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$ ,  $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 44 / (118 \cdot 10^{-3}) = 372,9 \text{ K} \approx 273 \text{ K} = 100^\circ \text{C}$

### 2002-Junio

#### Problema 1B.-

a)  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 33,2 - 9,2 = 57,2 \text{ kJ/mol (proceso endotérmico)}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot S^\circ(\text{NO}_2) - S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 240 - 304 = 176 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (aumenta desorden al haber más moles gaseosas)}$$

b) Por definición de entalpía  $\Delta H = \Delta U + \Delta PV$ , luego se puede despejar la variación de energía interna,  $\Delta U = \Delta H - \Delta PV$ . Para moles gaseosas  $\Delta PV = \Delta n \cdot RT$

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n \cdot RT = 57,2 - (2-1) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298) = 54,7 \text{ kJ}$$

c)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 57,2 - 298 \cdot 176 \cdot 10^{-3} = 4,752 \text{ kJ/mol} > 0$  no espontánea

d)  $\Delta G^\circ = 0$ ,  $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$ ,  $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 57,2 / (176 \cdot 10^{-3}) = 325 \text{ K}$

Será espontánea para  $T > 325 \text{ K}$ , ya que como  $\Delta S^\circ > 0$  hará que  $\Delta G^\circ$  sea menor que 0.

### 2002-Modelo

#### Cuestión 5.-

a) Cierto. A 500 K tenemos  $\Delta H < T\Delta S$  luego  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  será negativo y será espontánea.

b) Cierto. A temperaturas inferiores de 400 K  $\Delta H > T\Delta S$  luego  $\Delta G$  será positivo y la reacción  $A \rightarrow B$  no será espontánea

c) Cierto. A 400 K  $\Delta G = 0$

d) Falso. A 600 K  $\Delta H > 0$  luego es endotérmica. (Se puede extrapolar la gráfica y suponer que a temperaturas superiores a unos 650 K es exotérmica)

#### Problema 2A.-

b)  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot (-50,16) - (-96,14) = -4,18 \text{ kJ/mol (proceso exotérmico)}$$

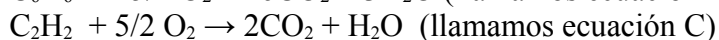
### 2001-Septiembre

#### Problema 2A.-

a) No tiene sentido plantear las reacciones de formación, ya que no tenemos las entalpías de formación, sino las entalpías de combustión



Escribimos y ajustamos las reacciones de combustión del benceno y del acetileno.



Podemos plantear que  $3\text{C} - \text{B} = \text{A}$ , luego

$$\Delta H_A = 3 \cdot \Delta H_C - \Delta H_B = 3 \cdot (-1300) - (-3267) = -633 \text{ kJ/mol. Como } \Delta H < 0 \text{ es un proceso exotérmico.}$$

b) En 1 g de benceno tenemos  $n = 1 / (6 \cdot 12 + 6) = 0,0128 \text{ mol}$

$$Q = n(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot \Delta H = 0,0128 \text{ mol} \cdot (-3267 \text{ kJ/mol}) = -41,82 \text{ kJ}$$

### 2001-Junio

#### Problema 2A.-

$$\text{a) } \Delta S^\circ = S^\circ(\text{COCl}_2(\text{g})) - (S^\circ(\text{CO}(\text{g})) + S^\circ(\text{Cl}_2(\text{g}))) = 288,8 - (197,7 + 222,8) = -131,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La variación es negativa ya que se disminuye el número de moles gaseosos.

$$\text{b) } \Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{COCl}_2(\text{g})) - (\Delta H^\circ(\text{CO}(\text{g})) + \Delta H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g}))) = -222,8 - (-110,4 + 0) = -112,4 \text{ kJ}$$

$$\text{c) } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -112,4 - (273 + 25) \cdot (-131,7 \cdot 10^{-3}) = -73,15 \text{ kJ}$$

Como  $\Delta G^\circ < 0$  sí es una reacción espontánea.

### 2001-Modelo

#### Cuestión 4.-

La espontaneidad viene dada por el signo de la variación de energía de Gibbs,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , en la que T es absoluta y siempre positiva.

a) Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G < 0$  siempre y siempre será espontáneo independientemente de la temperatura

b) Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G > 0$  siempre y nunca será espontáneo independientemente de la



temperatura

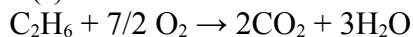
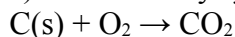
c) Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G < 0$  para bajas temperaturas. Para  $T < \Delta H/\Delta S$  será espontáneo y para temperaturas mayores no será espontáneo.

independientemente de la temperatura

d) Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G < 0$  para altas temperaturas. Para  $T > \Delta H/\Delta S$  será espontáneo y para temperaturas menores no será espontáneo.

### Problema 1A.

a) Planteamos y ajustamos las reacciones de combustión



$$\Delta H_c(C(s)) = \Delta H_f^\circ(CO_2) - (\Delta H_f^\circ(C(s)) + \Delta H_f^\circ(O_2)) = -394,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c(C_2H_6) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - (\Delta H_f^\circ(C_2H_6) + 7/2 \cdot \Delta H_f^\circ(O_2)) = 2 \cdot (-394,0) + 3 \cdot (-286,0) - (-84,7 + 0) = -1561,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) La energía por gramo de combustible es mayor en el caso del etano.

$$\text{Energía por gramo de } C(s) = \frac{-394,0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C} \cdot \frac{1 \text{ mol } C}{12 \text{ g } C} = -32,83 \text{ kJ/g } C$$

$$\text{Energía por gramo de } C_2H_6 = \frac{-1561,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_2H_6} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_6}{(2 \cdot 12 + 6) \text{ g } C_2H_6} = -52,04 \text{ kJ/g } C_2H_6$$

La energía por mol de dióxido de carbono formado también es mayor en el caso del etano.

$$\text{Energía por mol de } CO_2 \text{ formado con } C(s) = \frac{-394,0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C} \cdot \frac{1 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } CO_2} = -394,0 \text{ kJ/mol } CO_2$$

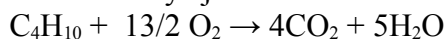
$$\text{Energía por mol de } CO_2 \text{ formado con } C_2H_6 = \frac{-1561,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_2H_6} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_6}{2 \text{ mol } CO_2} = -780,65 \text{ kJ/mol } CO_2$$

## 2000-Septiembre

### Problema 2A.-

a) n-butano es  $C_4H_{10}$ , por lo que hay que usar ese dato de la tabla y no  $C_4H_8$ .

Planteamos y ajustamos la reacción de combustión



$$\Delta H_c(C_4H_{10}) = 4 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + 5 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - (\Delta H_f^\circ(C_4H_{10}) + 13/2 \cdot \Delta H_f^\circ(O_2)) = 4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-241,8) - (-124,7 + 0) = -2658,3 \text{ kJ/mol}$$

La masa molar de n-butano son  $4 \cdot 12 + 10 = 58 \text{ g/mol}$

Calculamos como dato intermedio el número de moles de butano para usarlo luego

$$14500 \text{ g } C_4H_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58 \text{ g } C_4H_{10}} = 250 \text{ mol } C_4H_{10}$$

$$250 \text{ mol } C_4H_{10} \cdot \frac{-2658,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = -664575 \text{ kJ}$$

b)  $\Delta H = \Delta U + \Delta PV = \Delta U + \Delta n \cdot RT$ ;  $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT$

Enunciado indica a  $25^\circ C$  y en principio podríamos indicar que todas las sustancias están en estado gaseoso, salvo el agua que a esa temperatura es líquida, pero realmente enunciado da entalpía para agua en estado gaseoso, luego asumimos que se produce a una presión a la que el agua es gaseosa, por lo que  $\Delta n = 4 + 5 - (1 + 13/2) = 1,5 \text{ mol}$  de diferencia gaseosa según el ajuste, por cada mol de  $C_4H_{10}$

$$250 \text{ mol } C_4H_{10} \cdot \frac{1,5 \text{ mol diferencia gas}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = 225 \text{ mol diferencia gas}$$

La energía interna, como la entalpía, la podemos expresar en kJ ó en kJ/mol.

$$\text{Expresada en kJ: } \Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT = -664575 - 225 \cdot 8,30 \cdot (273 + 25) = -665131,5 \text{ kJ}$$

$$\text{Expresada en kJ/mol: } \Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT = -2658,3 - 1,5 \cdot 8,30 \cdot (273 + 25) = -2662 \text{ kJ/mol } C_4H_{10}$$

Se puede ver que  $-665131,5 / -2662 \approx 250$

(Si hubiéramos asumido agua en estado líquido sería  $\Delta n = 4 - (1 + 13/2) = -3,5$ )



$$250 \text{ mol } C_4H_{10} \cdot \frac{-3,5 \text{ mol diferencia gas}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = -875 \text{ mol diferencia gas}$$

Expresada en kJ:  $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT = -664575 \cdot 10^3 + 875 \cdot 8,30 \cdot (273 + 25) = -662410,8 \text{ kJ}$

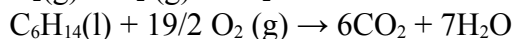
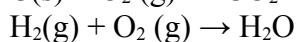
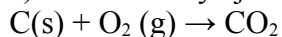
Expresada en kJ/mol:  $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT = -2658,3 \cdot 10^3 + 3,5 \cdot 8,30 \cdot (273 + 25) = -2649,6 \text{ kJ/mol } C_4H_{10}$

Se puede ver que  $-662410,8 / -2649,6 \approx 250$

## 2000-Junio

### Problema 2B.-

a) Planteamos y ajustamos las reacciones de combustión



La entalpía de combustión del C(s) es igual a la entalpía de formación del CO<sub>2</sub>

La entalpía de combustión del H<sub>2</sub>(g) es igual a la entalpía de formación del H<sub>2</sub>O

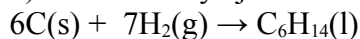
Aplicamos la ley de Hess a la reacción de combustión del hexano líquido

$$\Delta H_c(C_6H_{12}) = 6 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + 7 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - (\Delta H_f^\circ(C_6H_{12}) + 19/2 \cdot \Delta H_f^\circ(O_2));$$

$$-4192,0 = 6 \cdot (-393,1) + 5 \cdot (-285,8) - (\Delta H_f^\circ(C_6H_{12}) + 0);$$

$$\Delta H_f^\circ(C_6H_{12}) = -4192,0 - 6 \cdot (-393,1) - 5 \cdot (-285,8) = -404,4 \text{ kJ/mol (negativa, la combustión es exotérmica)}$$

b) Planteamos y ajustamos la reacción de formación del hexano



Según la estequiometría por cada mol de hexano se necesitan 6 de hidrógeno.

El número de moles de hidrógenos consumidos será  $30 \text{ kJ} / 404,4 \text{ kJ/mol} = 0,07 \text{ mol}$

## 2000-Modelo

### Cuestión 3.-

a) Cualitativamente es una medida de la estabilidad del enlace, y cuantitativamente es la energía aportada para romper (desprendida para formar) un enlace específico de un mol de sustancia en estado gaseoso obteniendo constituyentes en estado gaseoso.

En las moléculas diatómicas es la Energía de disociación.

En las moléculas poliatómicas con enlaces iguales ( $E_{jp} NH_3$ ) = Edisociación/n°enlaces

En moléculas con enlaces distintos, suele estar tabulado, se asume que los enlaces entre átomos iguales tienen la misma E en cualquier molécula, y se habla de E media de enlace.

b) La entalpía de enlace suele estar tabulada en kJ/mol, a pesar de que en el Sistema Internacional la unidad de energía no es el kJ sino el Julio.

c) Representaríamos las moléculas de reactivos y productos para identificar todos los enlaces presentes, los que se rompen y los que se forman, y aplicaríamos la expresión

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

d) Un enlace doble entre carbonos no son dos enlaces simples iguales: se trata de un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ . El enlace  $\pi$  es más débil porque no hay un solapamiento frontal de orbitales como en el  $\sigma$  sino solapamiento lateral.