Departament de Física i Química



EXERCICIS TERMOQUÍMICA 2n BATXILLERAT

Primer principi de la Termodinàmica

1. S'introdueixen dos gasos en un vas a pressió constant. Quan es produeix la reacció entre ells, alliberen 165 kJ a l'entorn, i alhora aquest realitza un treball sobre el sistema de 92,5 kJ. Calcula el valor de la variació d'energia interna en aquesta reacció química. R: -72,5 kJ

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = -165 + 92,5 = -72,5 \text{ kJ}$$

2. Quan es crema una mescla de gasolina i aire en un cilindre d'un motor d'explosió, s'alliberen 104 kJ. Si el gasos produïts en la reacció de combustió mouen el pistó fent un treball de 42 kJ, calcula la variació d'energia interna que es produeix en el procés.

$$\Delta U = Q + W$$

$$W=-42 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -104 - 42 = -146 \text{ kJ}$$

Energia interna i entalpia

3. Determina la variació d'energia interna per al procés de combustió d'un mol de propà a 25°C i 1 atm, si la variació d'entalpia en aquestes condicions, val –2218 kJ.R: -2210,6 kJ

$$C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(l)$$

$$\Delta H^{\circ}$$
=-2218 kJ/mol

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$
 $-2218 = \Delta U + (-3) \cdot 0,00831 \cdot 298$
 $\Delta n = 3 - 6 = -3 \text{ mol}$
 $\Delta U = -2210,6 \text{ kJ}$

4. La variació de entalpia de la reacció de combustió del C₁₀H₈ (s) és -5130 kJ/mol a 25°C. Calcula la variació d'energia interna per aquesta reacció. R: -5125 kJ/mol

$$C_{10}H_8(s) + 12 O_2(g) \rightarrow 10 CO_2(g) + 4 H_2O(l)$$
 $\Delta H^o=-5130 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H^{\circ}=-5130 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$
 $-5130 = \Delta U + (-2) \cdot 0,00831 \cdot 298$
 $\Delta n = 10 - 12 = -2 \text{ mol}$
 $\Delta U = -5125 \text{ kJ/mol}$

5. Quan es crema una mostra de 2,44 g de naftalè sòlid ($C_{10}H_8$) a volum constant i 25°C, es desprenen 90,2 kJ. Calcula la variació d'entalpia de la reacció de combustió del naftalè.

R: -4737 kJ/mol

6. S'introdueixen dos gasos en un vas a pressió constant. Quan es produeix la reacció entre ells, alliberen 165 kJ a l'entorn, i alhora aquest realitza un treball sobre el sistema de 92,5 kJ. Calcula els valors de ΔH i ΔU en aquesta reacció química. R: -165 kJ; -72,5 kJ

- 7. Quina de les següents afirmacions és vertadera:
 - a) En totes les reaccions químiques $\Delta H > \Delta U$
 - b) En qualsevol procés físic o químic, la suma Q+W és una funció d'estat.
 - c) Per a un mateix procés, el valor de ΔH depèn de si es du a terme a volum constant o a pressió constant.
 - a) L'afirmació és falsa, ΔH pot ser major, menor o igual a ΔU ja que $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$, el que sigui major, menor o igual a ΔU dependrà del signe de Δn .
 - b) L'afirmació és vertadera ja que la suma de Q+W és igual a ΔU i l'energia interna és una funció d'estat.
 - c) L'afirmació és falsa ja que H és una funció d'estat, és a dir, la seva variació no depèn de com es realitzi el procés, només depèn de l'estat inicial i final i.
- **8.** Raona si les següents afirmacions són vertaderes o falses:
 - a) En algunes reaccions, la calor de reacció a pressió constant és igual a la variació d'energia interna.
 - b) La condensació és un procés endotèrmic.
 - c) La reacció de combustió del butà és espontània a qualsevol temperatura.
 - d) El valor de la entalpia de formació és una mesura del grau de desordre d'un sistema.
 - e) La entalpia de dissolució del nitrat d'amoni és de 26,2 kJ/mol; per això la seva dissolució s'utilitza per refredar l'entorn.
 - a) L'afirmació és vertadera, la calor de reacció a pressió constant (variació d'entalpia) és igual a la variació d'energia interna per a les reaccions on la variació de nombre de mols gasosos és zero perquè es compleix que $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$ i si $\Delta n = 0$, tenim que $\Delta H = \Delta U$.
 - b) L'afirmació és falsa, la condensació és un procés exotèrmic, ja que es passa d'un estat gasós (de més energia) a un estat líquid (de menor energia).
 - e) L'afirmació és vertadera, com el signe de la variació d'entalpia és positiu aquest procés és endotèrmic, això vol dir que quan es produeix aquest procés el sistema absorbeix energia de l'entorn i per tant l'entorn es refreda.
- 9. En una hipotètica reacció entre gasos, la estequiometria del procés és:

$$A + 4 B \rightarrow 3 C + 3 D$$

Si la reacció és exotèrmica a pressió constant, a volum constant es desprèn més o menys calor? I si el compost C és líquid?

La reacció és exotèrmica a pressió constant, això implica que ΔH és negatiu, com Δn =6-5=1 la relació entre ΔH i ΔU queda: ΔH = ΔU + $\Delta n \cdot R \cdot T$ ΔH = ΔU + $R \cdot T$ aïllant ΔU tenim:

$$\Delta U = \Delta H - R \cdot T$$

com ΔH és negatiu i el terme $-R \cdot T$ també, es compleix que ΔU és més petit que ΔH (ΔU més negatiu que ΔH) i per tant a volum constant es desprèn més calor que a pressió constant. Si el compost C és líquid tenim:

$$\Delta n = 3-5 = -2 \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \rightarrow \Delta H = \Delta U - 2R \cdot T \rightarrow \Delta U = \Delta H + 2R \cdot T$$

 ΔH és negatiu mentre que el terme 2RT és positiu, això fa que ΔU sigui superior a ΔH i per tant a volum constant es desprèn menys calor que a pressió constant.

Entalpia de reacció

10. Es pot obtenir oxigen en el laboratori mitjançant la descomposició del clorat de potassi sòlid per donar clorur de potassi sòlid i oxigen gas. Sabent que la variació d'entalpia del procés és de −22,2 kJ per mol

de clorat descompost, calcular la calor despresa en obtenir 11,2 l d'oxigen, mesurats a 0°C i 1 atm. Escriu l'equació termoquímica del procés. **R:** -7,4 kJ

11. Sabent que per la reacció: 2 Òxid d'alumini (s) \rightarrow 4 alumini (s) + 3 oxigen (g), ΔH =-3351 kJ, a 25°C, trobar quina calor es desprendrà a 25°C i 1 atm, si es descomposen 10 g de òxid d'alumini. R: -164,3 kJ

12. Atesa l'equació termoquímica següent a 25°C i 1 atm:

2 òxid mercúric (s) \rightarrow 2 mercuri (l) + oxigen (g), ΔH =181 kJ

Calcula: a) l'energia necessària per a descompondre 60,6 g d'òxid de mercuri (II); b) el volum d'oxigen mesurat a 25°C i 1 atm que es produeix per calfament de òxid de mercuri (II) quan s'absorbeixen 100 kcal. **R:** a) 25,3kJ; b) 56,2 l

a)
$$60,6 \text{ g HgO} \frac{1 \text{ mol HgO}}{216,6 \text{ g HgO}} \frac{181 \text{ kJ}}{2 \text{ mol HgO}} = \boxed{25,3 \text{ kJ}}$$

b)
$$100 \text{ kcal } \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal }} \frac{1 \text{ mol O}_2}{181 \text{ kJ}} = 2,3 \text{ mol O}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot V = 2,3 \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$\boxed{V = 56,2 \text{ l}}$$

13. L'alcohol etílic (etanol), té un valor energètic similar al dels hidrats de carboni. Si l'entalpia de combustió de l'etanol és –1362,6 kJ/mol, calcula el contingut energètic de l'alcohol que ingerim quan prenem un got de vi de 120 ml de 12,5° (12,5% en volum). La densitat de l'alcohol etílic és de 0,79 g/ml. R: 351 kJ

$$120 \text{ ml vi} \frac{12,5 \text{ ml C}_2 \text{H}_5 \text{OH}}{100 \text{ ml vi}} \frac{0,79 \text{ g C}_2 \text{H}_5 \text{OH}}{1 \text{ ml C}_2 \text{H}_5 \text{OH}} \frac{1 \text{ mol C}_2 \text{H}_5 \text{OH}}{46 \text{ g C}_2 \text{H}_5 \text{OH}} \frac{-1362,6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_2 \text{H}_5 \text{OH}} = \boxed{-351 \text{ kJ}}$$

Entalpia de formació

14. Escriviu les equacions temoquímiques corresponents als processos experimentals següents, tots fets a pressió constant i a 298 K:

- a) L'acetilè crema amb l'oxigen. La reacció és molt exotèrmica i s'alliberen 50,16 kJ per cada g d'acetilè cremat.
- b) El sofre reacciona amb l'oxigen i s'obté diòxid de sofre (g). En el procés s'alliberen 4,6 kJ per cada gram de diòxid de sofre obtingut.
- c) En escalfar el carbonat de calci (s), es descompon en òxid de calci (s) i diòxid de carboni. Per descompondre 1 kg de carbonat de calci calen 1781 kJ.
 - R: a) acetilè (g) + 5/2 oxigen (g) \rightarrow 2 diòxid de carboni (g) + aigua (l) Δ H=-1304,16 kJ/mol
 - b) sofre (s) + oxigen (g) \rightarrow diòxid de sofre (g) ΔH =-294,4 kJ/mol
 - c) carbonat de calci (s) → òxid de calci (s) + diòxid de carboni (g) ∆H=178,1 kJ/mol
- **15.** Les entalpies estàndard de formació del monòxid de nitrogen (gas) i del diòxid de nitrogen (gas) són 90,2 i 33,2 kJ/mol, respectivament. Per al procés següent:

diòxid de nitrogen \rightarrow monòxid de nitrogen +1/2 oxigen:

- a) Escriu una equació termoquímica per a aquesta reacció.
- b) Calcula la variació d'entalpia estàndard;
- c) Calcula la variació de l'energia interna estàndard.

R: b) 57 kJ/mol; c) 55,76 kJ/mol

a)

 $\Delta H_{fNO}^o = 90.2 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_{fNO2}^o = 33.2 \text{ kJ/mol}$ Per escriure una equació termoquímica necessitam trobar l'entalpia de la reacció, això es pot fer emprant les dades d'entalpia de formació:

$$NO_2(g) \to NO(g) + 1/2 O_2(g)$$

$$\Delta H^o_r = \Delta H^o_{fNO} - \Delta H^o_{fNO2}$$

 $\Delta H^o_r = 90,2-33,2=57 \text{ kJ/mol}$

Una equació termoquímica per a aquesta reacció seria:

$$NO_2(g) \rightarrow NO(g) + 1/2 O_2(g)$$
 $\Delta H = \cdot 57 \text{ kJ/mol}$

b) $\Delta H = .57 \text{ kJ/mol}$

c)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$
 $\Delta n = 1, 5 - 1 = 0, 5 \text{ mol}$

$$57 = \Delta U + 0, 5 \cdot 0,00831 \cdot 298$$

$$\Delta U = 55,76 \text{ kJ/mol}$$

- **16.** L'entalpia de combustió d'un compost orgànic de fórmula C₆H₁₂O₂ és -2540 kJ/mol. Sabent que l'entalpia estàndard de formació del diòxid de carboni és -394 kJ/mol i la de l'aigua és -242 kJ/mol, calcula la entalpia de formació del compost orgànic. **R:** -1276 kJ/mol
- 17. Les entalpies de formació estàndard de l'età, diòxid de carboni i aigua líquida són –84,7; -393,5 i 285,5 kJ/mol, respectivament. Calcular la calor despresa en la combustió completa de 30 g d'età. R: -1558,8 kJ
- **18.** L'entalpia estàndard de formació de l'octà líquid val –252 kJ/mol. Les entalpies de formació del diòxid de carboni i de l'aigua són –393 i –285 kJ/mol respectivament. Amb aquestes dades, escriu una equació termoquímica corresponent a la combustió de l'octà i calcula la quantitat de calor despresa en la combustió completa de 10 g d'octà. **R:** -478,68 kJ

$$\Delta H_{fC8H18}^{o}$$
= -252 kJ/mol
 ΔH_{fCO2}^{o} = -393 kJ/mol
 ΔH_{fH2O}^{o} = -285 kJ/mol

Per escriure una equació termoquímica necessitam trobar l'entalpia de la reacció, això es pot fer emprant les dades d'entalpia de formació:

$$C_8H_{18}(l) + 25/2 O_2(g) \rightarrow 8 CO_2(g) + 9 H_2O(l)$$

$$\Delta H_r^o = -8 \Delta H_{fCO2}^o + 9 \Delta H_{fH2O}^o - \Delta H_{fC8H18}^o = 8.(-393) + 9 \cdot (-285) + 252 = -5457 \text{ kJ/mol}$$

Una equació termoquímica per a aquesta reacció seria:

$$C_8H_{18}(l) + 25/2 O_2(g) \rightarrow 8 CO_2(g) + 9 H_2O(l)$$
 $\Delta H = -5457 \ kJ/mol$

La quantitat de calor despresa quan es cremen 10 g d'octà és:

$$10 \text{ g C}_8 \text{H}_{18} \frac{1 \text{ mol C}_8 \text{H}_{18}}{114 \text{ g C}_8 \text{H}_{18}} \frac{-5457 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_8 \text{H}_{18}} = \boxed{478,68 \text{ kJ}}$$

19. Per descompondre el carbonat de calci fins a diòxid de carboni i òxid de calci es necessiten 42,55 kcal/mol. Les entalpies de formació de l'òxid de calci i del carbonat de calci són –151, 90 kcal/mol i – 288,50 kcal/mol, respectivament. Calculau, a partir de les dades anteriors, l'entalpia de formació del diòxid de carboni. R: -94,05 kcal/mol

$$\Delta H_{\rm r} = 42,55 \; {\rm kcal/mol}$$
 $\Delta H_{\rm fCaO} = -151,90 \; {\rm kcal/mol}$ $\Delta H_{\rm fCaCO_3} = 288,50 \; {\rm kcal/mol}$ $\Delta H_{\rm fCo2} = ?$ $\Delta H_{\rm fCo2} = -24,05 \; {\rm kcal/mol}$ $\Delta H_{\rm fCO2} = -94,05 \; {\rm kcal/mol}$

20. Calcular la calor de formació de l'etí, coneguts les calors de formació de l'aigua (-285,5 kJ/mol) i del diòxid de carboni (-393,13 kJ/mol), així com la calor de combustió de l'etí (-1300 kJ/mol). R: 228,24 kJ/mol

$$\Delta H_{fC2H2}$$
= ?
$$\Delta H_{f\ H2O} = -285,5 \ kJ/mol$$

$$\Delta H_{fCO2} = -393,13 \ kJ/mol$$

$$\Delta H_{comb\ C2H2} = -1300 \ kJ/mol$$

$$C_{2}H_{2} + 5/2 \ O_{2} \rightarrow 2 \ CO_{2} + H_{2}O$$

$$\Delta H_{r} = 2 \ \Delta H_{fCO2} + \Delta H_{fH2O} - \Delta H_{fC2H2}$$

$$-1300 = 2 \cdot (-393,13) - 285,5 - \Delta H_{fC2H2}$$

$$\Delta H_{fC2H2} = 228,24 \ kJ/mol$$

21. Calcula l'entalpia de formació del monòxid de carboni, coneixent que l'entalpia de formació del diòxid de carboni és –393,5 kJ/mol i que l'entalpia de combustió del monòxid de carboni a diòxid de carboni és –283 kJ/mol. R: -110,5 kJ/mol

$$\Delta H_{fCO}$$
= ? $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ ΔH_{fCO2} = -393,5 kJ/mol $\Delta H_{comb CO}$ = -283 kJ/mol $\Delta H_r = \Delta H_{fCO2} - \Delta H_{fCO}$ -283 =-393,5 - ΔH_{fCO} ΔH_{fCO} = -110,5 kJ/mol

22. Alguns automòbils poden utilitzar gas butà com a combustible. Calcula l'energia alliberada en la combustió de 10 litres de butà mesurats a 298 K i 1 atm si l'entalpia de formació de l'aigua, diòxid de carboni i del butà són –285,8; –393,5 i –124,7 kJ/mol, respectivament. R: -1177,9 kJ

Q?
$$10 l C_4H_{10}$$

 $T=298K$; $P=1$ atm
 $\Delta H^o_{f H20} = -285,8$ kJ/mol
 $\Delta H^o_{fC02} = -393,5$ kJ/mol
 $\Delta H^o_{fC4H10} = -124,7$ kJ/mol

Per a calcular la calor alliberada en la combustió de 10 l de butà primer necessitam calcular l'entalpia de combustió del butà a partir de les entalpies de formació:

$$C_{4}H_{10} + 13/2 O_{2} \rightarrow 4 CO_{2} + 5 H_{2}O$$

$$\Delta H_{r} = 4 \Delta H_{fCO2} + 5 \Delta H_{fH2O} - \Delta H_{fC4H10}$$

$$\Delta H_{r} = 4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8) + 124,7 = -2878,3 \text{ kJ/mol}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot 10 = n \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$n = 0,41 \text{ mol } C_{4}H_{10}$$

$$0,41 \text{ mol } C_{4}H_{10} = \boxed{-1180,1 \text{ kJ}}$$

23. Calcula la calor de combustió a 25°C i 1 atm d'1 m³ de metà i d' 1 m³ de propà a partir de les dades següents:

Dades: Entalpies de formació en kJ/mol: metà=-74,8

aigua=-285,8

diòxid de carboni=-393,5

propà=-103,7

R: Metà -36431 kJ;: propà -90842 kJ

24. Determinau la quantitat de calor que es necessita per produir 7000 kg d'òxid de calci a partir de carbonat de calci, si el rendiment de la reacció de descomposició és del 90%.

Dades: Entalpies de formació en kJ/mol: carbonat de calci=-1209.6

Oxid de calci=-635,1

Diòxid de carboni=-393,3

R: $25,2 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

25. En cremar 37 g d'una mescla que conté età i propà es desprenen 1889 kJ. Calcula el % en pes de cada gas en la mescla.

Dades: entalpia de combustió de l'età: -1553,3 kJ/mol entalpia de combustió del propà: -2210,8 kJ/mol

R: 47,46% de propà

Llei de Hess

26. Conegudes les equacions termoquímiques següents: R: -57 kJ

hidrogen (g) + clor (g)
$$\rightarrow$$
 2 clorur d'hidrogen (g) ΔH =-185kJ
2 hidrogen (g) + oxigen (g) \rightarrow 2 aigua (g) ΔH =-484kJ

Calcula AH per a la reacció:

2 clorur d'hidrogen (g) +1/2 oxigen (g) \rightarrow clor (g) + aigua (g)

a)
$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 \ HCl$$
 $\Delta H_a = -185 \ kJ$
b) $2 \ H_2 + O_2 \rightarrow 2 \ H_2O$ $\Delta H_b = -484 \ kJ$
R) $2 \ HCl + 1/2 \ O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O$ $\Delta H_R = ?$
 $R = -a + 1/2 \ b$

-a:
$$2 HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$$

 $1/2 \cdot b$: $H_2 + 1/2 \cdot O_2 \rightarrow H_2O$
 $2 HCl + 1/2 O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O$

$$\Delta H_R = -\Delta H_a + 1/2 \cdot \Delta H_b = 185 + 1/2 \cdot (-484) = -57 \text{ kJ}$$

27. A partir de les dades experimentals següents:

benzè (l) + 15/2 oxigen (g)
$$\rightarrow$$
 6 diòxid de carboni (g) + 3 aigua (l) ΔH° =-3301 kJ ciclohexà (l) + 9 oxigen (g) \rightarrow 6 diòxid de carboni (g) + 6 aigua (l) ΔH° =-1976 kJ 2 hidrogen (g) + oxigen (g) \rightarrow 2 aigua (l) ΔH° =-571,7 kJ

Calculeu:

a) L'entalpia estàndard del procés: R: -1754 kJ

benzè (l) + 3 hidrogen (g)
$$\rightarrow$$
 ciclohexà (l)

- b) La variació d'energia interna per a la reacció anterior. R: -1746,6 kJ
- c) L'energia en forma de calor obtinguda en la combustió d'1 dm³ de benzè, de densitat 0,8 g/cm³, si el procés es realitza a pressió constant i a 25°C. **R:** -33856 kJ

a)

$$a: C_6H_6(l) + 15/2 O_2(g) \to 6 CO_2(g) + 3 H_2O(l)$$
 $\Delta H^o_a = -3301 \ kJ$
 $b: C_6H_{12}(l) + 9 O_2(g) \to 6 CO_2(g) + 6 H_2O(l)$ $\Delta H_b = -1976 \ kJ$
 $c: 2 H_2 + O_2 \to 2 H_2O$ $\Delta H^o_c = -571,7 \ kJ$
 $R: C_6H_6(l) + 3 H_2(g) \to C_6H_{12}(l)$ $\Delta H^o_R = ?$
 $R = a + 3/2 \ c - b$

c) Per a calcular la calor obtinguda en la combustió d'1 l de benzè necessitam utilitzar l'equació termoquímica de la combustió del benzé:

$$C_6H_6(l) + 15/2 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 3 H_2O(l) \Delta H_a^o = -3301 kJ$$

$$1000 \text{ cm}^3 C_6H_6 \frac{1 \text{ g } C_6H_6}{1 \text{ cm}^3 C_6H_6} \frac{1 \text{ mol } C_6H_6}{78 \text{ g } C_6H_6} \frac{-3301 \text{ kJ } C_6H_6}{1 \text{ mol } C_6H_6} = \boxed{-33856 \text{ kJ}}$$

28. a) Calcula l'entalpia estàndard de formació de l'òxid de plom (II) a partir de les equacions termoquímiques següents: **R:** -219 kJ

plom (s) + oxigen (g)
$$\rightarrow$$
 òxid plúmbic (s) ΔH_1° =-276,3 kJ/mol 6 òxid plumbós (s) + oxigen (g) \rightarrow 2 tetraòxid de triplom (s) ΔH_2° =-153,8 kJ/mol tetraòxid de triplom (s) + oxigen (g) \rightarrow 3 òxid plúmbic (s) ΔH_3° =-94,9 kJ/mol

- b) Calcula ΔU a 298 K per la reacció 3. R: -92,42 kJ
- c) Calcula l'energia calorífica mínima que es llibera per produir 100 g de d'òxid plúmbic a 25°C i 1,01 10⁵ Pa a partir de Pb (s) i O₂ (g). **R:** -115,51 kJ

a)
$$a: Pb + O_2 \rightarrow PbO_2 \qquad \Delta H^o_a = -276, 3 \text{ kJ/mol}$$

$$b: 6 PbO + O_2 \rightarrow 2 Pb_3O_4 \qquad \Delta H_b = -153, 8 \text{ kJ/mol}$$

$$c: Pb_3O_4 + O_2 \rightarrow 3 PbO_2 \qquad \Delta H_c = -94, 9 \text{ kJ/mol}$$

$$R: Pb + 1/2 O_2 \rightarrow PbO \qquad \Delta H^o_R = ?$$

$$R = a - 1/6b$$

a:
$$Pb + O_2 \rightarrow PbO_2$$

-1/6 *b*: 1/3 $Pb_3O_4 \rightarrow PbO + 1/6 O_2$

$$Pb + 5/6 O_2 + 1/3 Pb_3O_4 \rightarrow PbO + PbO_2$$

-1/3 c: $PbO_2 \rightarrow 1/3 Pb_3O_4 + 1/3 O_2$

$$Pb + 1/2 O_2 \rightarrow PbO$$

R = a - 1/6b - 1/3c

$$\Delta H_R = \Delta H_a - 1/6 \cdot \Delta H_b - 1/3 \cdot \Delta H_c = -276.3 - 1/6 \cdot (-153.8) - 1/3 \cdot (-94.9) = -219 \text{ kJ/mol}$$

b)
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \qquad \Delta n = -1 \text{ mol}$$
$$-94.9 = \Delta U - 1 \cdot 0.00831 \cdot 298$$
$$\Delta U = -92.42 \text{ kJ/mol}$$

c)
$$Pb + O_2 \rightarrow PbO_2 \qquad \Delta H^o_a = -276,3 \text{ kJ/mol}$$

$$100 \text{ g PbO}_2 \frac{1 \text{ mol PbO}_2}{239,2 \text{ g PbO}_2} \frac{276,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol PbO}_2} = \boxed{115,51 \text{ kJ}}$$

29. A partir de les següents dades, calcula la entalpia de formació de l'òxid de zinc: R: -409,5 kJ

Zinc (s)+àcid sulfúric (aq) \Rightarrow sulfat de zinc (aq) + hidrogen(g) ΔH =-335,1kJ 2 hidrogen (g) + oxigen (g) \Rightarrow 2 aigua (l) ΔH =-571,6kJ òxid de zinc (s) + àcid sulfúric (aq) \Rightarrow sulfat de zinc (aq) + aigua (l) ΔH =-211,4kJ

a:
$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$
 $\Delta H_a = -335, 1 \text{ kJ}$
b: $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$ $\Delta H_b = -571, 6 \text{ kJ}$
c: $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$ $\Delta H_c = -211, 4 \text{ kJ}$
R: $Zn + 1/2 O_2 \rightarrow ZnO$ $\Delta H_R = ?$
 $R = 1/2 b + a - c$

1/2 b:
$$H_2' + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$$

a: $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2'$
-c: $ZnSO_4 + H_2O \rightarrow ZnO + H_2SO_4$

$$Zn + 1/2 O_2 \rightarrow ZnO$$

$$\Delta H_R = 1/2 \cdot \Delta H_b + \Delta H_a - \Delta H_c = 1/2 \cdot (-571.6) - 335.1 + 211.4 = -409.5 \text{ kJ}$$

30. La fermentació de la glucosa (C₆H₁₂O₆) produeix etanol i diòxid de carboni. Les calors de combustió de la glucosa i de l'etanol són, respectivament, -673,2 i -327,1 kcal/mol. Calcula la calor de fermentació de la glucosa. R: -19 kcal/mol

a:
$$C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$$
 $\Delta H_a = -673,2 \ kcal/mol$
b: $C_2H_6O + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$ $\Delta H_b = -327,1 \ kcal/mol$
R: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_6O + 2 CO_2$ $\Delta H_R = ?$

$$R=a-2b$$

a:
$$C_6H_{12}O_6 + 6 \mathcal{D}_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 \mathcal{H}_2O$$

-2b: $4 CO_2 + 6 \mathcal{H}_2O \rightarrow 2 C_2H_6O + 6 \mathcal{D}_2$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_6O + 2 CO_2$$

$$\Delta H_R = \Delta H_a - 2 \cdot \Delta H_b = -673, 2 - 2 \cdot (-327, 1) = -19 \text{ kcal/mol}$$

31. La calor de combustió de l'età és –1561 kJ/mol i de l'etè –1412 kJ/mol. Calcular la calor corresponent a l'hidrogenació de l'etè si l'entalpia de formació de l'aigua és –241,9 kJ/mol. **R:** -92,9 kJ/mol

a:
$$C_2H_6 + 7/2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$$
 ΔH_a =-1561 kJ/mol
b: $C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$ ΔH_b =-1412 kJ/mol
c: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ ΔH_c =-241,9 kJ/mol

$$R: C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 \quad \Delta H_R = ?$$

 $R=b+c-a$

b:
$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

c: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
-a: $2CO_2 + 3H_2O \rightarrow C_2H_6 + 7/2O_2$

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

 $\Delta H_R = \Delta H_b + \Delta H_c - \Delta H_a = -1412 - 241,9 + 1561 = -92,9 \text{ kJ/mol}$

32. L'entalpies de combustió del metanol , hidrogen i del monòxid de carboni són respectivament, -722,1; -285,8 i -283 kJ/mol. Calcular l'entalpia de la següent reacció:

Monòxid de carboni (g)+2 hidrogen (g) ⇒ metanol (l)

R: -132,5 kJ

a:
$$CH_4O + 3/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$$
 $\Delta H_a = -722, 1 \ kJ/mol$
b: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H_b = -285, 8 \ kJ/mol$
c: $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H_c = -283 \ kJ/mol$
R: $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_4O$ $\Delta H_R = ?$
 $R = c + 2b - a$
c: $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$
 $2b$: $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$
 $-a$: $CO_2 + 2 H_2O \rightarrow CH_4O + 3/2O_2$
 $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_4O$

 $\Delta H_R = \Delta H_c + 2 \Delta H_b - \Delta H_a = -283 + 2 \cdot (-285,8) + 722, 1 = -132,5 \text{ kJ/mol}$

33. Les calors de combustió de l'hidrogen, del carboni i del propà són –284,5 kJ/mol; -391,7 kJ/mol; -2210,8 kJ/mol, respectivament. La calor d'hidrogenació del propè és de –123,3 kJ/mol. Tots s'han mesurat a 25°C i 1 atm, i en tots els casos s'obté aigua líquida. Calcular la calor de formació del propè. **R:** 21 kJ/mol

a:
$$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$$
 $\Delta H^o_a = -284.5 \text{ kJ/mol}$
b: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H^o_b = -284.5 \text{ kJ/mol}$
c: $C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$ $\Delta H^o_c = -2210.8 \text{ kJ/mol}$
d: $C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$ $\Delta H^o_d = -123.3 \text{ kJ/mol}$

R: $3 C + 3 H_2 \rightarrow C_3H_6$ $\Delta H_R = ?$

R=3b-d

3b: $3 C + 3 O_2 \rightarrow 3 CO_2$

$$-d: C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$$

$$-d: C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$$

$$-c: 3 CO_2 + 4 H_2O \rightarrow C_3H_8 + 5 O_2$$

$$3 C + 4 H_2O \rightarrow 2 O_2 + C_3H_6 + H_2$$

$$-4a: 4 H_2 + 2 O_2 \rightarrow 4 H_2O$$

$$3 C + 3 H_2 \rightarrow C_3H_6$$

$$R=3b-d-c+4a$$

- **34.** L'entapia de combustió de l'etí, hidrogen i età, en condicions estàndard, són, respectivament, -1297kJ/mol; -285,8 kJ/mol i -1550,2 kJ/mol. Calcula l'entalpia de la reacció d'hidrogenació de l'etí. **R:** -318,4 kJ/mol
- 35. Raona si les següents afirmacions són vertaderes o falses:
 - a) Les entalpies de formació poden ser positives o negatives.
 - b) Una entalpia de formació molt negativa indica que la substància és molt estable termodinàmicament.

 $\Delta H_R = 3 \Delta H_b - \Delta H_d - \Delta H_c + 4\Delta H_a = 3(-391,7) + 123,3 + 2210,8 + 4(-284,5) = 21 \text{ kJ/mol}$

- c) El valor de l'entalpia de formació d'una substància és el mateix per qualsevol estat físic de la substància.
- d) La llei de Hess és una conseqüència directa de que l'entalpia és una funció d'estat.
- a) L'afirmació és vertadera, les reaccions de formació dels composts a partir dels elements que ho formen en el seu estat més estable poden ser exotèrmiques o endotèrmiques.
- b) L'afirmació és vertadera ja que si l'entalpia de formació és molt negativa es desprendrà molta energia al formar-se el compost a partir dels elements que ho formen, el que indica que el compost és molt estable.
- c) L'afirmació és falsa, el valor de l'entalpia de formació d'una substància depèn de l'estat físic d'aquesta.
- d) L'afirmació és vertadera ja que la llei de Hess estableix que la variació de l'entalpia d'una reacció només depèn dels estats inicial i final del sistema, i és independent dels estats intermedis pel quals ha transcorregut.

Energies d'enllaç

36. Determina a partir de les entalpies d'enllaç, l'entalpia de la reacció de combustió a 298K del propanol gas. Dades: C-C: 348 kJ/mol; C-H: 413 kJ/mol; C-O: 358 kJ/mol; C=O: 804 kJ/mol; O-H: 463 kJ/mol; O=O: 498 kJ/mol. **R:** -1879 kJ/mol

$$CH_3$$
- CH_2 - CH_2 OH + 9/2 $O_2 \rightarrow 3$ CO_2 + 4 H_2 O

Enllaços romputs: 2 C-C; 9/2 O=O; 7 C-H; 1 C-O

Enllaços formats: 6 C=O; 7 O-H

 $\Delta H_r^{\ o} = \Sigma E$ enllaços romputs - ΣE enllaços formats

$$\Delta H^{\circ}_{r}\!\!=\!\!2\!\cdot\!E_{C\text{-}C}\!\!+\!\!9/2\!\cdot\!E_{O\!=\!O}\!\!+\!7\!\cdot\!E_{C\text{-}H}\!\!+\!\!E_{C\text{-}O}\!\!-\!\!6\!\cdot\!E_{C\!=\!O}\!\!-\!\!7\!\cdot\!E_{O\text{-}H}$$

$$\Delta H^{\circ}_{r} = 2.348 + 9/2.498 + 7.413 + 358 - 6.804 - 7.463 = -1879 \text{ kJ/mol}$$

- 37. Determina a partir de les entalpies d'enllaç, l'entalpia de la reacció de combustió del metà a 298K. Dades: C-H: 413,4 kJ/mol; C=O: 711,3 kJ/mol; O-H: 462,8 kJ/mol; O=O: 401,7 kJ/mol. R: -816,8 kJ/mol
- **38.** Calcula l'entalpia de la següent reacció:

4 amoníac (g) + 5 oxigen (g) \rightarrow 4 monòxid de nitrogen (g) + 6 aigua (g) a partir d'aquestes dades: N-H 393 kJ, O=O 497 kJ, N=O 631 kJ, O-H 460 kJ. **R:** -843 kJ

$$4 \text{ NH}_3 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ NO} + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

$$4 \qquad H \longrightarrow N \longrightarrow H + 5 \text{ O=O} \rightarrow 4 \text{ N=O} + 6 \text{ H-O-H}$$

$$\downarrow H$$

Enllaços romputs: 12 N-H; 5 O=O Enllaços formats: 4 N=O; 12 O-H

 $\Delta H_r^o = \Sigma E$ enllaços romputs - ΣE enllaços formats

$$\Delta H^{o}_{r} = 12 \cdot E_{N-H} + 5 \cdot E_{O=O} - 4 \cdot E_{N=O} - 12 \cdot E_{O-H}$$

$$\Delta H^{o}_{r} = 12 \cdot 393 + 5 \cdot 497 - 4 \cdot 631 - 12 \cdot 460 = \boxed{-843 \text{ kJ}}$$

39. Calcula l'entalpia de combustió del propà a partir de les següents entalpies d'enllaç C-H 415kJ, O=O 494 kJ, C=O 730 kJ, O-H 460 kJ, C-C 347 kJ **R:** -1576 kJ

$$CH_3$$
- CH_2 - CH_3 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O

$$H \xrightarrow{H} C - C - C - H + 5 O=O \rightarrow 3 O=C=O+4 H-O-H$$

$$H \xrightarrow{H} H$$

Enllaços romputs: 2 C-C; 5 O=O; 8 C-H

Enllaços formats: 6 C=O; 8 O-H

 $\Delta H_r^o = \Sigma E$ enllaços romputs - ΣE enllaços formats

$$\Delta H^{\circ}_{r} = 2 \cdot E_{C-C} + 5 \cdot E_{O=O} + 8 \cdot E_{C-H} - 6 \cdot E_{C=O} - 8 \cdot E_{O-H}$$

$$\Delta H^{\circ}_{r} = 2.347 + 5.494 + 8.415 - 6.730 - 8.460 = -1576 \text{ kJ/mol}$$

40. Calcula el valor aproximat de l'entalpia de reacció en la hidrogenació de l'etè:

Dades: C=C 611 kJ; H-H 436 kJ; C-C 347 kJ; C-H 413 kJ. R: -126 kJ

Enllaços romputs: 1 C=C; 1 H-H Enllaços formats: 1 C-C; 2 C-H

 $\Delta H_r^o = \Sigma E$ enllaços romputs - ΣE enllaços formats

$$\Delta H_r^{o} = E_{C=C} + E_{H-H} - E_{C-C} - 2 \cdot E_{C-H}$$

$$\Delta H^{\circ}r = 611 + 436 - 347 - 2.413 = -126 \text{ kJ/mol}$$

41. Calcula l'entalpia de reacció de la hidrogenació de l'1,3-butadiè fins a butà a partir de les dades següents:

Entalpies d'enllaç (kJ/mol)

C=C 612,9

C-C 348,2

H-H 436,4

C-H 415,3

Entropia

- **42.** Indica, si els següents processos representen un augment o disminució d'entropia: a) congelació de l'aigua; b) descomposició de nitrit d'amoni (sòlid) en nitrogen i vapor d'aigua; c) obtenció d'amoníac a partir dels seus elements; d) reacció entre el sulfat de coure (II) en solució aquosa i el ferro sòlid, obtenint una solució de sulfat de ferro (II) i coure sòlid.
 - a) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ $\Delta S < 0$ es produeix una disminució de l'entropia perquè el líquid es transforma en un sòlid (estructura més ordenada).
 - b) NH_4NO_2 (s) $\rightarrow N_2$ (g) + 2 H_2O (g) $\Delta S > 0$ ja que es produeix un augment en el nombre de mols gasosos.
 - c) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ $\Delta S < 0$ ja que es produeix una disminució en el nombre de mols gasosos.
 - d) $CuSO_4$ (aq) + Fe (s) \rightarrow $FeSO_4$ (aq) + Cu (s) $\Delta S=0$ ja que no es produeix un canvi d'estat ni una variació del nombre de molècules.
- **43.** A una reacció química, és ΔS sempre positiu? Raona la resposta.
- **44.** Per les reaccions:

Monòxid de dinitrogen (g)
$$\Rightarrow$$
 nitrogen (g) + 1/2 oxigen (g) $\Delta H > 0$
Aigua (l) \Rightarrow aigua (g) $\Delta H > 0$
Nitrogen (g) + 3 hidrogen (g) \Rightarrow 2 amoníac (g) $\Delta H < 0$
Carboni (s) + aigua (g) \Rightarrow monòxid de carboni (g) + hidrogen (g) $\Delta H > 0$

a) indica el signe de la variació d'entropia; b) Raona les condicions d'espontaneïtat.

Monòxid de dinitrogen (g)
$$\Rightarrow$$
 nitrogen (g) + 1/2 oxigen (g) $\Delta H > 0$
Aigua (l) \Rightarrow aigua (g) $\Delta H > 0$
Carboni (s) + aigua (g) \Rightarrow monòxid de carboni (g) + hidrogen (g) $\Delta H > 0$

 $\Delta S > 0$, augmenta el desordre ja que es produeix un augment en el nombre de mols gasosos.

L'espontaneïtat d'una reacció química ve determinada pel signe de ΔG .

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (+) - (+)$$

A temperatures baixes $(T < \frac{\Delta H}{\Delta S})$ el terme entàlpic (ΔH) és major que el terme entròpic $(T \cdot \Delta S)$, el signe de ΔG serà positiu i per tant, serà una reacció no espontània.

A temperatures altes $(T > \frac{\Delta H}{\Delta S})$ el terme entròpic $(T \cdot \Delta S)$ és major que el terme entàlpic (ΔH) , el signe de ΔG serà negatiu i per tant serà una reacció espontània.

Nitrogen (g) + 3 hidrogen (g)
$$\Rightarrow$$
 2 amoníac (g) $\Delta H < 0$

 ΔS <0, disminueix el desordre ja que es produeix una disminució en el nombre de mols gasosos.

L'espontaneïtat d'una reacció química ve determinada pel signe de ΔG .

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (-) - (-)$$

A temperatures baixes $(T < \frac{\Delta H}{\Delta S})$ el terme entàlpic (ΔH) és major que el terme entròpic $(T \cdot \Delta S)$, el signe de ΔG serà negatiu i per tant, serà una reacció espontània.

A temperatures altes $(T > \frac{\Delta H}{\Delta S})$ el terme entròpic $(T \cdot \Delta S)$ és major que el terme entàlpic (ΔH) , el signe de ΔG serà positiu i per tant serà una reacció no espontània.

Energia lliure de Gibbs

- **45.** Per a la reacció: òxid de plata (s) ⇒ 2 plata (s)+1/2 oxigen (g) les variacions d'entalpia i d'entropia són 7 kcal/mol i 15,8 cal/mol K, respectivament. Suposant que tant ΔH com ΔS permaneixen constants amb la temperatura, calcula la variació d'energia lliure per la mateixa reacció a 25°C i a 500°C. Indica a quina d'aquestes temperatures la reacció serà espontània. **R:** 2,29 kcal/mol; -5,21 kcal/mol
- **46.** Per al procés de fusió del gel, ΔH=6,007 kJ/mol i ΔS=21,99 J/mol K. Suposant aquests valors constants amb la temperatura: a) és espontània la fusió del gel a –1°C? b) i a 1°C?; c) calcula la temperatura a la qual el gel estarà en equilibri en l'aigua líquida. **R:** a) no; b) si; c) 273,16K

a)
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = 21,99 \text{ J/mol} = 0,02199 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = 6,007 - 272 \cdot 0,02199 = 0,0257 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = 6,007 - 272 \cdot 0,02199 = 0,0257 \text{ kJ/mol}$$

La fusió del gel no és espontània a -1°C.

b)
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = 21,99 \text{ J/mol} = 0,02199 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = 6,007 - 274 \cdot 0,02199 = -0,01826 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = 6,007 - 274 \cdot 0,02199 = -0,01826 \text{ kJ/mol}$$
 La fusió del gel és espontània a 1°C.

c)
$$\Delta H = 6,007 \text{ kJ/mol}$$
 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ $\Delta S = 21,99 \text{ J/mol} = 0,02199 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G = 0$ $\Delta G = 0$ $\Delta G = 0$ $\Delta G = 0$ $\Delta G = 0$

47. Per a la vaporització de l'aigua a 25°C i 1 atm, ΔH=44,01 kJ/mol i ΔS=117,9 J/mol K. Calcula: a) l'energia lliure de vaporització de l'aigua en aquestes condicions; b) la temperatura a la qual l'aigua líquida estarà en equilibri amb el seu vapor, a la pressió d'una atmósfera. **R:** a) 8,87 kJ/mol; b) 373,28 K

a)
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = 44,01 - 298 \cdot 0,1179 = 8,87 \text{ kJ/mol}$$
 b)
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$0 = 44,01 - T \cdot 0,1179$$

48. Per a la reacció: 2 peròxid d'hidrogen (l) ⇒ 2 aigua (l) + oxigen (g) comprova que aquesta reacció és espontània en condicions estàndard a partir de les dades següents: **R:** -233,4 kJ

Substància	oxigen	aigua	Peròxid d'hidrogen
$\Delta H_{\rm f}^{\rm o}({\rm kJ/mol})$	0	-285,8	-187,8
S° _f (J/mol K)	205	69,9	109,6

$$\Delta H^{\circ}_{r} = \cdot 2 \Delta H^{\circ}_{fH2O} - 2 \Delta H^{\circ}_{fH2O2} = 2 \cdot (-285,8) - 2 \cdot (-187,8) = -196 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{\circ}_{r} = \cdot 2 S^{\circ}_{fH2O} + S^{\circ}_{fO2} - 2 S^{\circ}_{fH2O2} = 2 \cdot 69,9 + 205 - 2 \cdot 109,6 = 125,6 \text{ J/K}$$

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

$$\Delta G^{\circ} = -196 - 298 \cdot 0,1256 = \boxed{-233,43 \text{ kJ}}$$

La reacció és espontània perquè el signe de ΔG és negatiu.

49. Calcula la variació d'energia lliure, en condicions estàndard, per a la reacció:

Carbonat de magnesi (s) ⇒ òxid de magnesi (s) + diòxid de carboni (g)

a partir de les dades següents:

Substància	Carbonat de magnesi(s)	Òxid de magnesi(s)	Diòxid de carboni (g)
$\Delta H_{f}^{o}(kJ/mol)$	-1095,8	-601,7	-393,5
S° _f (J/mol K)	65,7	26,9	213,7

R: 48,48 kJ/mol

$$\Delta H^{o}_{r} = \Delta H^{o}_{fMgO} + \Delta H^{o}_{fCO2} - \Delta H^{o}_{fMgCO3} = -601,7-393,5+1095,8=100,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{o}_{r} = \cdot S^{o}_{fMgO} + S^{o}_{fCO2} - S^{o}_{fMgCO3} = 26,9+213,7-65,7=174,9 \text{ J/K}$$

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

$$\Delta G^{o} = 100,6-298 \cdot 0,1749 = 48,48 \text{ kJ}$$

Influència de la temperatura en l'espontaneïtat d'una reacció química

50. Per a la següent reacció sabem que és exotèrmica:

Nitrit d'amoni (s)
$$\rightarrow$$
 nitrogen (g) + 2 aigua (g)

Indicar raonadament el signe de la variació d'entalpia, la variació d'entropia i de la variació de l'energia lliure de Gibbs.

51. Predir la tendència al canvi espontani del procés si sabem que desprèn calor:

2 àcid clorhídric (aq) + estany (s)
$$\rightarrow$$
 clorur d'estany (II) (aq) + hidrogen (g)

L'espontaneïtat d'una reacció química ve determinada pel signe de ΔG . Per predir el signe de ΔG necessitam conèixer el signe de ΔH i ΔS .

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

El signe de ΔH és negatiu perquè la reacció desprèn calor. el signe de ΔS és positiu perquè durant el procés es produeix un augment del nombre de mols gasosos. Així doncs tenim que:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (-) - (+) = -$$

A qualsevol temperatura el signe de ΔG és negatiu per tant la reacció és espontània a qualsevol temperatura.

52. Fixa't en aquesta reacció exotèrmica:

carboni (s) + 2 clor (g)
$$\rightarrow$$
 tetraclorur de carboni (l)

Indica raonadament el signe de la variació d'entalpia, la variació d'entropia i de la variació de l'energia lliure de Gibbs.

El signe de ΔH és negatiu perquè la reacció és exotèrmica, és a dir, desprèn calor. El signe de ΔS és negatiu perquè durant el procés es produeix una disminució del nombre de mols gasosos, el que puposa una disminució del desordre. Així doncs tenim que:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (-) - (-)$$

El signe de ΔG dependrà de la temperatura:

A temperatures baixes $(T < \frac{\Delta H}{\Delta S})$ el terme entàlpic (ΔH) és major que el terme entròpic $(T \cdot \Delta S)$ i el signe de ΔG serà negatiu.

A temperatures altes $(T > \frac{\Delta H}{\Delta S})$ el terme entròpic $(T \cdot \Delta S)$ és major que el terme entàlpic (ΔH) i el signe de ΔG serà positiu.

53. Per què una reacció sigui espontània, és suficient amb que sigui exotèrmica?

No, ja que l'espontaneïtat d'una reacció química no només depèn de ΔH , també depèn de ΔS i de la temperatura. Una reacció exotèrmica($\Delta H \Box 0$) que tengui una ΔS negativa no és espontània a temperatures elevades ($T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$).

54. A una reacció química de dissociació, com varia l'espontaneïtat amb la temperatura?

Una reacció química de dissociació es pot representar de la següent manera: $A \rightarrow B+C$.

L'espontaneïtat d'una reacció química ve determinada pel signe de ΔG . Per predir el signe de ΔG necessitam conèixer el signe de ΔH i ΔS .

Generalment les reaccions de dissociació són endotèrmiques ja que impliquen la ruptura d'enllaços (cal aportar energia per rompre enllaços), per tant el signe de ΔH és positiu.

El signe de ΔS és positiu ja que durant la reacció augmenta el nombre de molècules (es passa d'un tipus de molécula en els reactius a tenir 2 o més tipus en els productes).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (+) - (+)$$

A temperatures baixes $(T < \frac{\Delta H}{\Delta S})$ el terme entàlpic (ΔH) és major que el terme entròpic $(T \cdot \Delta S)$, el signe de ΔG serà positiu i per tant, serà una reacció no espontània.

A temperatures altes $(T > \frac{\Delta H}{\Delta S})$ el terme entròpic $(T \cdot \Delta S)$ és major que el terme entàlpic (ΔH) , el signe de ΔG serà negatiu i per tant serà una reacció espontània.

- **55.** Explica com varia amb la temperatura l'espontaneïtat d'una reacció exotèrmica els productes de la qual estan més ordenats que els reactius.
- **56.** Una reacció química en que, ΔG°<0 pot no ser espontània?

Sí ja que ΔG° do només indica que és espontània en condicions estàndard, és a dir, a 1 atm i T=25°C. A una altra temperatura la reacció pot no ser espontània.

Per exemple 25°C es pot considerar una temperatura baixa, per tant si ΔG° <0 el signe de ΔH ha de ser negatiu també, ja que a temperatures baixes el factor entàlpic és major que l'entròpic. En aquest cas la reacció pot no ser espontània a una altra temperatura (a temperatures elevades) sempre i quan el signe de ΔS sigui negatiu ja que a temperatures elevades el factor entròpic és superior a l'entàlpic i el signe de ΔG serà positiu.

- **57.** Per a la reacció: òxid de plata (s) ⇒ 2 plata (s)+1/2 oxigen (g) les variacions d'entalpia i d'entropia són 7 kcal/mol i 15,8 cal/mol K, respectivament. Calcular:
 - a) La temperatura a la qual l'òxid de plata estarà en equilibri amb la plata i l'oxigen.
 - b) Indica, raonadament, a quines temperatures la reacció serà espontània.
 - c) Indica, raonadament, a quines temperatures la reacció no serà espontània.

R: a) 443,04 K

- **58.** Raona si les següents afirmacions són vertaderes o falses:
 - a) En un procés espontani l'entropia del sistema pot disminuir.
 - b) Un procés espontani pot ser endotèrmic.
 - c) En un procés espontani la variació de l'entropia del sistema pot ser nul·la.
 - d) En una reacció $A \rightarrow B$ es determina que a una certa pressió i temperatura la reacció és espontània i endotèrmica, per tant B té una estructura més ordenada que A.
- **59.** En el procés de descomposició tèrmica del carbonat càlcic:

Carbonat càlcic (s) \rightarrow òxid de calci (s) + diòxid de carboni (g)

les variacions d'entalpia i d'entropia són 179 kJ/mol i 160 J/mol K, respectivament. Calcular:

- a) La temperatura a la qual el procés estarà en equilibri.
- b) Indica, raonadament, a quines temperatures la reacció serà espontània.
- c) Indica, raonadament, a quines temperatures la reacció no serà espontània.
- a) El procés es trobarà en equilibri quan $\Delta G=0$:

 $\Delta H=179 \text{ kJ/mol} \qquad \Delta G=\Delta H-T\cdot\Delta S$ $\Delta S=160 \text{ J/mol}=0,16 \text{ kJ/mol}$ $T=? \text{ (en equilibri)} \qquad 0=179-T\cdot0,16$ $\Delta G=0$ T=1118,75 K

- b) La reacció serà espontània quan ΔG sigui negatiu, això ocorr a temperaturas elevades quan el terme entròpic és major que el terme entàlpic, és a dir, a $\boxed{T>1118,75~K}$
- c) La reacció serà no espontània quan ΔG sigui positiu, això ocorr a temperaturas baixes quan el terme entàlpic és major que el terme entròpic, és a dir, a T < 1118,75 K.