

II.1

En la combustió d'1 mol de propà a temperatura de 298 K i pressió d' $1,01 \cdot 10^5$ Pa, es desprenen 2 220 kJ d'energia en forma de calor.

a) Escriviu i igualeu la reacció corresponent i indiqueu la quantitat d'energia en forma de calor que s'obtindrà en la combustió de 154 g de propà.

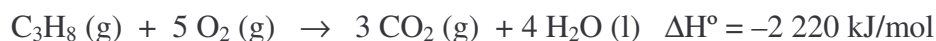
b) Calculeu la massa d'aigua sòlida (gel) a -10°C que pot escalfar-se fins a la temperatura de 80°C , si es cremen 154 g de propà.

Dades: $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$; $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$; calor de fusió del gel = $334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$c_e(\text{gel}) = 2\,090 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $c_e(\text{aigua}) = 4\,180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Referència: PAAU LOGSE curs 1998-99 (setembre) sèrie 2, districte universitari de Catalunya

a) L'equació termoquímica de combustió del propà, en condicions estàndard 298 K i $1,01 \cdot 10^5$ Pa, convenientment igualada és:



Es calcula l'energia obtinguda en forma de calor en la combustió de 154 g de propà, a partir dels corresponents càlculs estequiomètrics:

$$154 \text{ g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{2\,220 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 7\,770 \text{ kJ}$$

b) Aquests 7 770 kJ d'energia s'inverteixen en escalfar una massa de gel, la incògnita (m), inicialment a -10°C fins a la temperatura de 80°C . En aquest procés es distingeixen tres etapes:

1r pas, s'escalfa el gel fins a la temperatura de fusió, 0°C :

$$Q_1 = m c_e(\text{gel}) \Delta T = m \cdot 2\,090 \cdot 10 = (20\,900 \cdot m) \text{ J}$$

2n pas, el gel fon:

$$Q_2 = m l_f(\text{gel}) = m \cdot 334\,000 = (334\,000 \cdot m) \text{ J}$$

3r pas, s'escalfa l'aigua fins a la temperatura final, 80°C :

$$Q_3 = m c_e(\text{aigua}) \Delta T = m \cdot 4\,180 \cdot 80 = (334\,400 \cdot m) \text{ J}$$

Finalment, es tanca el balanç energètic, és a dir, la calor donada per la reacció de combustió del propà (7 770 kJ) ha de ser igual al sumatori de la calor de les tres etapes d'escalfament de l'aigua ($Q_1 + Q_2 + Q_3$), per tant:

$$20\,900 \cdot m + 334\,000 \cdot m + 334\,400 \cdot m = 7\,770\,000$$

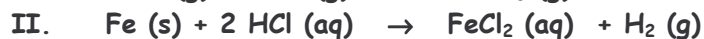
$$689\,300 \cdot m = 7\,770\,000$$

$$m = 11,27 \text{ kg d'aigua}$$

II.2

Encerclieu la resposta correcta:

Tenint en compte un comportament ideal per a tots els gasos, en quina de les següents reaccions es compleix que la variació d'entalpia és igual a la variació d'energia interna?



Referència: XIII olimpíada nacional de química, Múrcia, 8-10 d'abril de 2000

En la resolució d'aquest exercici s'aplica el primer principi de la termodinàmica expressat com:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

Existeixen tres possibilitats, depenent del signe de Δn :

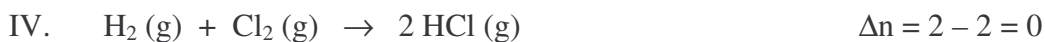
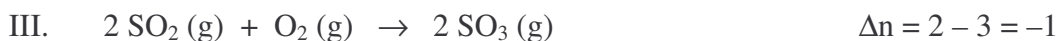
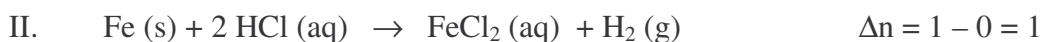
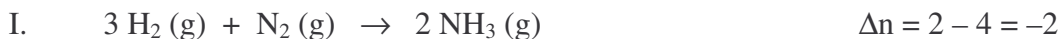
- si $\Delta n > 0$: $\Delta H > \Delta U$

- si $\Delta n < 0$: $\Delta H < \Delta U$

- si $\Delta n = 0$: $\Delta H = \Delta U$

Per tant, a fi que la variació d'entalpia sigui igual a la variació d'energia interna ($\Delta H = \Delta U$), s'ha de complir que la variació del número de mols de gas de la reacció sigui igual a zero:

$$\Delta n = 0$$



La resposta correcta és IV.

II.3

Determineu la quantitat de calor necessària per transformar 20 g de gel a -10°C en 20 g de vapor d'aigua a 100°C si se sap que la calor de fusió del gel és $334 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ i la calor de vaporització de l'aigua és $2\,255 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Dades: $c_e(\text{gel}) = 2\,090 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $c_e(\text{aigua}) = 4\,180 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Referència: PAAU LOGSE curs 1997-98 (setembre) sèrie 5, districte universitari de Catalunya

Aquesta transformació s'ha de realitzar en quatre etapes ben diferenciades, que són:



1r pas, s'escalfa el gel fins a la temperatura de fusió, 0°C :

$$Q_1 = m c_e(\text{gel}) \Delta T = 0,02 \cdot 2\,090 \cdot 10 = 418 \text{ J}$$

2n pas, el gel es fon:

$$Q_2 = m l_f(\text{gel}) = 0,02 \cdot 334\,000 = 6\,680 \text{ J}$$

3r pas, s'escalfa l'aigua fins a la temperatura de vaporització, 100°C :

$$Q_3 = m c_e(\text{aigua}) \Delta T = 0,02 \cdot 4\,180 \cdot 100 = 8\,360 \text{ J}$$

4t pas, l'aigua es vaporitza:

$$Q_4 = m l_v(\text{aigua}) = 0,02 \cdot 2\,255\,000 = 45\,100 \text{ J}$$

Finalment, es tanca el balanç energètic, és a dir, la quantitat de calor total necessària per a la transformació és el sumatori de les calors emprades en les quatre etapes intermèdies:

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 418 + 6\,680 + 8\,360 + 45\,100 = 60\,558 \text{ J} \approx 60,56 \text{ kJ}$$

II.4

A 298 K, la variació d'entalpia estàndard de la reacció de combustió del metanol líquid és de $-726,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

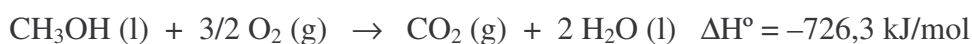
a) Quina és l'entalpia estàndard de formació del metanol?

b) Calculeu la variació d'energia interna quan reacciona 1 mol de metanol.

Dades: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH_f° (aigua líquida) = $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH_f° (CO_2) = $-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Masses atòmiques: $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$

Referència: PAAU LOGSE curs 1997-98 (setembre) sèrie 2, districte universitari de Catalunya

a) L'equació termoquímica de combustió del metanol, en condicions estàndard, és:



S'aplica la llei de Hess de les entalpies de formació, on la incògnita és ΔH_f° (CH_3OH),

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

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

$$-726,3 = -393 + 2 \cdot (-286) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - 3/2 \cdot 0$$

S'obté un resultat: $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) = -238,7 \text{ kJ/mol}$

b) Per al càlcul de la variació de l'energia interna, s'aplica el primer principi de la termodinàmica, expressat com:

$$Q = \Delta U + W$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n R T$$

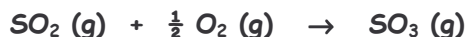
En el sistema internacional d'unitats:

$$-238\,700 = \Delta U^\circ + (1 - 1,5) \cdot 8,31 \cdot 298$$

La solució és: $\Delta U^\circ = -237\,461,81 \text{ J/mol} \approx -237,46 \text{ kJ/mol}$

II.5

El diòxid de sofre és un dels gasos contaminants de l'atmosfera produïts per l'activitat humana i, en menor proporció, per les emissions dels volcans. A l'atmosfera pot combinar-se amb l'oxigen per formar triòxid de sofre.



- a) Calculeu l'entalpia de la reacció a 298 K i 1,0 atm de pressió.
 b) Quanta energia s'intercanvia quan es formen 10,0 litres de triòxid de sofre a 298 K i 1,0 atm de pressió?
 c) El diòxid de sofre és un dels gasos que donen lloc a la pluja àcida. Expliqueu com es pot produir aquesta pluja i esmenteu algunes de les conseqüències que té sobre el medi.

Dades: Constant dels gasos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entalpia normal de formació (SO_2): $-297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entalpia normal de formació (SO_3): $-395 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Referència: PAAU LOGSE curs 1996-97 (setembre) sèrie 4, districte universitari de Catalunya

- a) S'aplica la llei de Hess de les entalpies de formació:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{SO}_3) - \Delta H_f^\circ (\text{SO}_2) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ (\text{O}_2)$$

$$\Delta H^\circ = -395 + 297 - \frac{1}{2} \cdot 0 = -98 \text{ kJ/mol}$$

- b) Per tal de saber la calor intercanviada quan es formen 10 litres de SO_3 , en primer lloc s'ha de calcular el número de mols. Cal aplicar l'equació d'estat dels gasos ideals:

$$p V = n R T$$

Treballant amb les unitats de $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, s'obté l'expressió següent:

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

S'aïlla n i es troben 0,41 mols de triòxid de sofre.

En la formació d'un mol de triòxid de sofre, es desprenen 98 kJ d'energia calorífica; per tant, la solució final és 40,18 kJ de calor que s'envien al medi.

- c) En diversos processos industrials s'envien a l'atmosfera òxids de sofre i de nitrogen. Aquests òxids reaccionen amb l'aigua de la pluja, i formen àcid sulfúric i àcid nítric. Amb la pluja, aquests àcids cauen al sòl i l'acidifiquen. Aquest fet perjudica les plantes que obtenen els nutrients necessaris d'aquest sòl amb pH massa baixos.

Altres conseqüències perjudicials són, per exemple, el deteriorament progressiu dels edificis i monuments d'importància cultural i històrica.

El problema de la pluja àcida no prové només de les activitats industrials de la zona, perquè els òxids de sofre i nitrogen poden ser generats a centenars o milers de quilòmetres i transportats segons les condicions climàtiques.

II.6

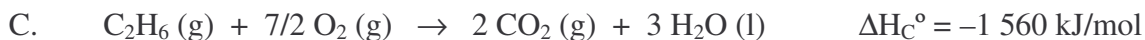
Encerclau la resposta correcta:

Si les entalpies de combustió estàndard del carboni, hidrogen i età són: -394 , -286 i $-1\,560\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivament, quina és l'entalpia de formació de l'età, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?

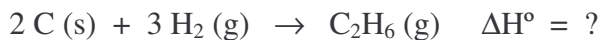
- I. $-3\,206$
- II. $-2\,240$
- III. $-1\,454$
- IV. -880
- V. -86

Referència: XIII olimpiada nacional de química, Múrcia, 8-10 d'abril de 2000

En la resolució d'aquest problema, s'aplica la llei de Hess de l'additivitat de les entalpies de reacció. Es tenen tres reaccions, d'entalpia estàndard coneguda:



La incògnita és l'entalpia de formació de l'età:



Mitjançant la llei de Hess es pot esbrinar la solució, per combinació de les tres primeres reaccions, de la forma següent:

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_A^\circ + 3\Delta H_B^\circ - \Delta H_C^\circ$$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-286) - (-1\,560) = -86\text{ kJ/mol}$$

La resposta correcta és V.

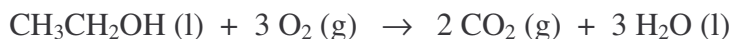
II.7

Calculeu la variació d'entalpia de la reacció de combustió d'etanol líquid a partir de les entalpies de formació següents:

Compost	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)	C ₂ H ₅ OH (l)	O ₂ (g)
ΔH_f (kJ·mol ⁻¹)	-393,13	-285,80	-277,60	0

Referència: PAAU antic COU curs 1996-97 (juny), districte universitari de les Illes Balears

L'equació química de combustió de l'etanol líquid és:



En la resolució d'aquest problema, es pot optar per aplicar qualsevol de les dues lleis de Hess: entalpies de formació o additivitat de les entalpies de reacció. Es resoldrà per ambdós camins.

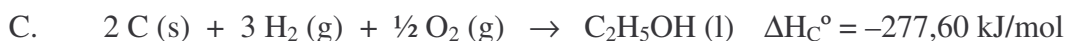
Si s'aplica la llei de Hess de les entalpies de formació,

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

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

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-393,13) + 3 \cdot (-285,80) - (-277,60) - 3 \cdot 0 = -1\,366,06 \text{ kJ/mol}$$

En la resolució d'aquest problema, mitjançant la llei de Hess de l'additivitat de les entalpies de reacció, es parteix de tres reaccions d'entalpia coneguda:



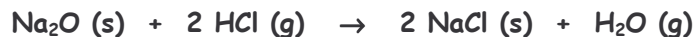
Per tal d'arribar a la combustió de l'etanol líquid, la combinació correcta d'aquestes reaccions és:

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H_A^\circ + 3 \Delta H_B^\circ - \Delta H_C^\circ$$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-393,13) + 3 \cdot (-285,80) - (-277,60) = -1\,366,06 \text{ kJ/mol}$$

II.8

Donada la reacció:



Calculeu la calor que s'obtindrà quan reaccioni 1 g de Na_2O .

Dades: $\Delta H_f^\circ (\text{NaCl}) = -412 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{Na}_2\text{O}) = -421 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{HCl}) = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; masses atòmiques: Na = 23; O = 16

Referència: PAAU LOGSE curs 1997-98 (juny) sèrie 3, districte universitari de Catalunya

Per a resoldre aquest problema, s'utilitza la llei de Hess de les entalpies de formació,

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (\text{NaCl}) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{Na}_2\text{O}) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{HCl})$$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-412) + (-242) - (-421) - 2 \cdot (-92) = -461 \text{ kJ/mol}$$

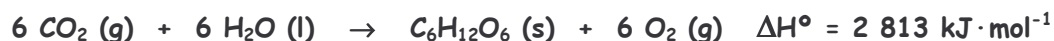
Es calcula l'energia obtinguda en forma de calor quan reaccioni 1 gram de Na_2O , a partir dels corresponents càlculs estequiomètrics:

$$1 \text{ g Na}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{O}}{62 \text{ g Na}_2\text{O}} \cdot \frac{461 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}} = 7,44 \text{ kJ}$$

S'obtenen 7,44 kJ en forma de calor que es desprenen al medi.

II.9

Les plantes verdes sintetitzen glucosa mitjançant la reacció de fotosíntesi següent:



a) Calculeu l'energia necessària per obtenir 1 g de glucosa.

b) Calculeu l'entalpia de formació de la glucosa i justifiqueu-ne el signe.

Dades: $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Referència: PAAU LOGSE curs 1998-99 (juny) sèrie 1, districte universitari de Catalunya

a) De l'equació termoquímica convenientment igualada, se sap que en la formació d'un mol de glucosa són necessaris 2 813 kJ; per tant, l'energia requerida per obtenir 1 gram de glucosa, a partir dels corresponents càlculs estequiomètrics, serà:

$$1 \text{ g glucosa} \cdot \frac{1 \text{ mol glucosa}}{180 \text{ g glucosa}} \cdot \frac{2\,813 \text{ kJ}}{1 \text{ mol glucosa}} = 15,63 \text{ kJ}$$

La solució d'aquest apartat és 15,63 kJ d'energia.

b) S'aplica la llei de Hess de les entalpies de formació, on la incògnita és $\Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$,

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \Delta H_f^\circ (\text{O}_2) - 6 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) - 6 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})$$

$$2\,813 = \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \cdot 0 - 6 \cdot (-393,5) - 6 \cdot (-285,5)$$

$$\text{S'obté un resultat: } \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1\,261 \text{ kJ/mol}$$

El signe de l'entalpia de formació de la glucosa és negatiu, per tant, la reacció és exotèrmica, desprèn energia al medi. En la formació d'un mol de glucosa s'alliberen 1 261 kJ d'energia en forma de calor.

II.10

Encerclau la resposta correcta:

Conegudes les energies mitjanes dels enllaços C-H; C-C; i H-H, que són respectivament 99; 83; i 104 kcal·mol⁻¹, el valor de ΔH° de la reacció:

3 CH₄ → C₃H₈ + 2 H₂, serà igual a:

- I. 22 kcal
- II. -22 kcal
- III. 77 kcal
- IV. -77 kcal
- V. 44 kcal

Referència: XI olimpiada nacional de química, Burgos, 25-27 d'abril de 1998

Es tracta d'un problema d'entalpies d'enllaç. S'aplica la següent expressió:

$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H^\circ (\text{enllaços trencats}) - \Sigma \Delta H^\circ (\text{enllaços formats})$$

Per a la resolució d'aquest tipus d'exercicis és molt aconsellable escriure els compostos participants en la reacció (reactius i productes) en la seva fórmula desenvolupada. D'aquesta forma es facilita el recompte de tots els enllaços trencats (reactius) i de tots els enllaços formats (productes).

En la reacció analitzada es té:

$$\Delta H^\circ = 12 \Delta H^\circ (\text{C-H}) - 8 \Delta H^\circ (\text{C-H}) - 2 \Delta H^\circ (\text{C-C}) - 2 \Delta H^\circ (\text{H-H})$$

$$\Delta H^\circ = 4 \Delta H^\circ (\text{C-H}) - 2 \Delta H^\circ (\text{C-C}) - 2 \Delta H^\circ (\text{H-H})$$

$$\Delta H^\circ = 4 \cdot 99 - 2 \cdot 83 - 2 \cdot 104 = 22 \text{ kcal}$$

La resposta correcta és I.

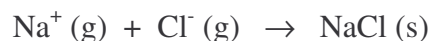
II.11

Encercleu la resposta correcta:**Si s'entengués per energia reticular la corresponent al procés endotèrmic:** **$MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g)$, en quin dels següents conjunts de substàncies es troben els tres compostos ordenats de menor a major energia reticular?**

- | | | | |
|------|------|------|------|
| I. | NaF | NaCl | NaBr |
| II. | LiCl | NaCl | KCl |
| III. | LiI | RbBr | RbI |
| IV. | CsF | CsCl | CsBr |
| V. | LiBr | LiCl | LiF |

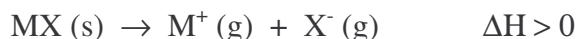
Referència: XIII olimpiada nacional de química, Múrcia, 8-10 d'abril de 2000

L'energia reticular (U) es pot definir com l'energia despesa en la formació del cristall. Per exemple, per al procés següent:



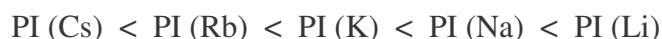
L'energia reticular val -186 kcal/mol

Tanmateix, l'enunciat del problema proposa estudiar les reaccions inverses, és a dir:

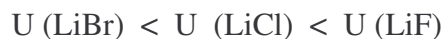


Per tal d'ordenar els compostos anteriors de menor a major energia reticular, cal tenir en compte l'energia que es posa en joc a la reacció en forma de potencial d'ionització (PI) i d'afinitat electrònica (AE). Com més grans siguin PI i AE, major serà l'energia reticular del compost.

En l'enunciat es pot observar que tots els compostos estan formats per metalls alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) i per halògens (F, Cl, Br, I). En una mateixa columna de la taula periòdica, PI i AE augmenten de baix a dalt, és a dir:



Tenint en compte aquestes consideracions, l'única ordenació creixent d'energia reticular és:



La resposta correcta és V.

II.12

Encerclau la resposta correcta:

Si l'entalpia de vaporització de l'aigua a 100°C és 40,7 kJ·mol⁻¹, calculeu S per a la condensació d'1,00 mol de H₂O (g) a aquesta temperatura.

- I. 109 J·K⁻¹
- II. 136 J·K⁻¹
- III. -109 J·K⁻¹
- IV. 40 600 J·K⁻¹
- V. -40 600 J·K⁻¹

Referència: X olimpíada nacional de química, Ciudad Real, 1997

El procés de vaporització de l'aigua és:



El procés de condensació serà:



Un canvi d'estat és una situació d'equilibri, per tant, s'ha de complir: $\Delta G = 0$

Substituint per zero l'energia lliure de Gibbs i conegut el valor de la variació d'entalpia, es calcula fàcilment l'entropia de l'expressió:

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

$$0 = -40\,700 - 373 \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = -40\,700 / 373 = -109,12 \text{ J/K}$$

La resposta correcta és III.

II.13

Indiqueu raonadament si els processos següents representen un augment o una disminució de l'entropia del sistema:

a) L'obtenció d'aigua a partir dels seus elements.

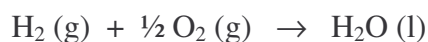
b) La sublimació del iode.

c) La reacció en solució aquosa dels ions clorur amb ions plata per obtenir un precipitat de clorur de plata.

d) La fusió del gel.

Referència: PAAU LOGSE curs 1997-98 (setembre) sèrie 5, districte universitari de Catalunya

a) La reacció de síntesi de l'aigua a partir dels seus elements és:

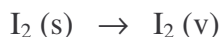


En aquest procés disminueix l'entropia.

D'una banda, es tracta d'una reacció de síntesi, per tant: $n(\text{r}) > n(\text{p})$; d'altra banda, es passa d'estat gasós a estat líquid.

Aquests dos factors contribueixen a la disminució del desordre: $\Delta S < 0$

b) El procés de sublimació directa del iode és:



En aquest canvi d'estat augmenta l'entropia.

En la sublimació directa es passa d'estat sòlid a estat vapor.

Aquest fet provoca que augmenti el desordre: $\Delta S > 0$

c) L'obtenció d'un precipitat de clorur de plata a partir dels seus ions és:

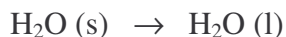


En tractar-se d'una precipitació, disminueix l'entropia.

Quan es forma el precipitat de clorur de plata, es passa d'estat aquós, en dissolució, a estat sòlid.

Disminueix el desordre: $\Delta S < 0$

d) El procés de fusió del gel és:



En aquest canvi d'estat augmenta l'entropia.

En la fusió es passa d'estat sòlid a estat líquid.

Aquest fet provoca que augmenti el desordre: $\Delta S > 0$

II.14

A 25°C, les entalpies estàndard de formació i les entropies absolutes de les tres substàncies que s'indiquen a la taula són:

Substància	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
NH ₄ NO ₂ (s)	74	140,5
N ₂ (g)	0	191,5
H ₂ O (g)	-241,8	188,7

a) Calculeu ΔH° i ΔS° per al procés:



b) Podem assegurar que el nitrit amònic es descompondrà espontàniament a 25°C i a pressió constant? Justifiqueu la resposta.

Referència: PAAU antic COU curs 1996-97 (juny), districte universitari de Catalunya

a) Per a calcular ΔH° , s'aplica la llei de Hess de les entalpies de formació:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{N}_2) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{NH}_4\text{NO}_2)$$

$$\Delta H^\circ = 0 + 2 \cdot (-241,8) - 74 = -557,6 \text{ kJ/mol}$$

Anàlogament, es calcula ΔS° a partir de:

$$\Delta S^\circ = \sum n S^\circ (\text{productes}) - \sum n S^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ (\text{N}_2) + 2 S^\circ (\text{H}_2\text{O}) - S^\circ (\text{NH}_4\text{NO}_2)$$

$$\Delta S^\circ = 191,5 + 2 \cdot (188,7) - 140,5 = 428,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

b) Per tal de poder assegurar que el nitrit amònic es descompon espontàniament en condicions estàndard, s'ha de complir que: $\Delta G^\circ < 0$

El càlcul de ΔG° es realitza aplicant l'expressió:

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

$$\Delta G^\circ = -557\,600 - 298 \cdot 428,4 = -685\,263 \text{ J/mol} \approx -685,26 \text{ kJ/mol}$$

En ser, l'energia lliure de Gibbs, un valor negatiu, es pot concloure que aquesta reacció de descomposició és espontània en condicions estàndard.

II.15

El clorat de potassi es descompon en clorur de potassi i oxigen. Les entalpies estàndard de formació del clorur de potassi i el clorat de potassi a 25°C són, respectivament, $-437 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ i $-398 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

a) Escriviu la reacció corresponent a la descomposició.

b) Calculeu la variació d'entalpia de la reacció i indiqueu si aquesta és exotèrmica o endotèrmica.

c) Raoneu quin serà el signe de la variació d'entropia estàndard de la reacció.

d) Justifiqueu si la reacció serà o no serà espontània en condicions estàndard.

Referència: PAAU LOGSE curs 2001-2002 (juny) sèrie 3, districte universitari de Catalunya

a) La reacció de descomposició del clorat de potassi és:



b) Per a calcular ΔH° , s'aplica la llei de Hess de les entalpies de formació:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{KCl}) + 3/2 \Delta H_f^\circ (\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ (\text{KClO}_3)$$

$$\Delta H^\circ = -437 + 3/2 \cdot 0 - (-398) = -39 \text{ kJ/mol}$$

El resultat de la variació d'entalpia és un valor negatiu ($\Delta H^\circ < 0$); per tant, es tracta d'una reacció exotèrmica. En condicions estàndard, quan es descompon un mol de clorat de potassi es desprenen 39 kJ de calor al medi.

c) En aquesta reacció augmenta l'entropia.

D'una banda, es tracta d'una reacció de descomposició, per tant: $n(\text{r}) < n(\text{p})$; d'altra banda, es passa d'un estat íntegrament sòlid del reactiu al despreniment d'un gas (O_2) als productes.

Aquests dos factors contribueixen a l'augment del desordre: $\Delta S > 0$

d) Per tal de poder assegurar si es tracta o no d'una reacció espontània, cal conèixer el signe de ΔG° . Es realitza la corresponent discussió de signes, de l'expressió:

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

En aquest cas: $\Delta H^\circ < 0$ (exotèrmica) i $\Delta S^\circ > 0$ (augmenta el desordre).

Quan $\Delta H^\circ < 0$ i $\Delta S^\circ > 0$, la reacció és espontània a qualsevol temperatura ($\Delta G^\circ < 0$), T no influeix.

II.16

L'entalpia de formació del tetraclorur de silici (líquid) és de $-685,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

a) Definiu entalpia estàndard de formació i escriviu la reacció de formació del tetraclorur de silici.

b) Per a aquesta reacció en condicions estàndard prediguen raonadament:

- si l'entropia augmenta o disminueix,
- si es tracta d'un procés espontani.

Referència: PAAU LOGSE curs 1998-99 (setembre) sèrie 5, districte universitari de Catalunya

a) L'entalpia estàndard de formació d'un compost, ΔH_f° , és la variació d'entalpia que té lloc en la producció d'un mol d'aquest compost, a 1 atm i 25°C (condicions estàndard), a partir dels elements que el constitueixen.

L'equació termoquímica de la reacció de formació del tetraclorur de silici (líquid) és:



b) En aquest procés disminueix l'entropia.

Es tracta d'una reacció de síntesi, per tant: $n(\text{r}) > n(\text{p})$. Aquest factor provoca la disminució del desordre: $\Delta S^\circ < 0$

Per tal de poder esbrinar si es tracta o no d'una reacció espontània, cal saber el signe de ΔG° . Es realitza la corresponent discussió de signes, de l'expressió:

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

En aquest cas: $\Delta H^\circ < 0$ (exotèrmica) i $\Delta S^\circ < 0$ (disminueix el desordre).

Quan $\Delta H^\circ < 0$ i $\Delta S^\circ < 0$, ΔG° depèn de la temperatura i es poden establir els següents intervals de temperatura:

$(0, T_{\text{equilibri}}) \Rightarrow \Delta G^\circ < 0$: procés espontani

$(T_{\text{equilibri}}, \infty) \Rightarrow \Delta G^\circ > 0$: procés no espontani

II.17

La descomposició tèrmica de l'hidrogencarbonat de sodi (sòlid) produeix carbonat de sodi (sòlid), diòxid de carboni (gas) i aigua (gas). Per això s'utilitza en la fabricació del pa, donat que el diòxid de carboni que es desprèn produeix petites bombolles en la massa, fent que aquesta "pugi" en el forneix del pa.

a) Ajusteu la reacció, escrivint les fórmules de tots els compostos que intervenen en la mateixa.

b) Calculeu la calor de la reacció en condicions estàndard i l'interval de temperatures en què la reacció serà espontània, a partir de les següents *dades termodinàmiques*:

Hidrogencarbonat sòdic (s): $\Delta H_f^\circ = -947,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^\circ = 102,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Carbonat de sodi (s): $\Delta H_f^\circ = -1131,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^\circ = 136,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Diòxid de carboni (g): $\Delta H_f^\circ = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^\circ = 213,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Aigua (g): $\Delta H_f^\circ = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^\circ = 188,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Referència: IX olimpíada nacional de química, Madrid, 24-26 d'abril de 1996

a) La reacció de descomposició de l'hidrogencarbonat de sodi és:



b) Primerament, per a calcular ΔH° , s'aplica la llei de Hess de les entalpies de formació:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{Na}_2\text{CO}_3) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{NaHCO}_3)$$

$$\Delta H^\circ = -1131,0 + (-393,5) + (-241,8) - 2 \cdot (-947,7) = 129,1 \text{ kJ/mol}$$

La calor de la reacció en condicions estàndard és 129,1 kJ/mol

De forma anàloga, es calcula ΔS° mitjançant:

$$\Delta S^\circ = \sum n S^\circ (\text{productes}) - \sum n S^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ (\text{Na}_2\text{CO}_3) + S^\circ (\text{CO}_2) + S^\circ (\text{H}_2\text{O}) - 2 S^\circ (\text{NaHCO}_3)$$

$$\Delta S^\circ = 136,0 + 213,6 + 188,7 - 2 \cdot 102,1 = 334,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Quan $\Delta H > 0$ (reacció endotèrmica) i $\Delta S > 0$ (augmenta el desordre), ΔG depèn de T i, per a estudiar-ne la seva espontaneïtat, cal construir intervals de temperatura.

Prèviament, s'ha de calcular la temperatura d'equilibri. Aquesta es troba en substituir $\Delta G = 0$, a l'expressió:

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

$$0 = \Delta H - T_{\text{equilibri}} \Delta S$$

$$T_{\text{equilibri}} = \Delta H / \Delta S = 129100 / 334,1 \approx 386 \text{ K} = 113^\circ\text{C}$$

$$(0, 386) \Rightarrow \Delta G > 0: \text{procés no espontani}$$

$$(386, \infty) \Rightarrow \Delta G < 0: \text{procés espontani}$$

La reacció és espontània a temperatures superiors a 386 K

II.18

Per a una reacció química: $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$, on $\Delta H = -81 \text{ kJ}$ i $\Delta S = -180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, calculeu en quin interval de temperatura es pot treballar perquè la reacció sigui espontània. Què signifiquen els signes negatius de ΔH i ΔS ?

Referència: PAAU antic COU curs 1996-97 (juny), districte universitari d'Aragó

El signe negatiu de la variació d'entalpia ($\Delta H < 0$) indica que la reacció és exotèrmica, és a dir, que desprèn energia en forma de calor al medi (exactament 81 kJ).

També: $H(\text{productes}) < H(\text{reactius})$

El signe negatiu de la variació d'entropia ($\Delta S < 0$) indica que disminueix el desordre. Aquest fet és fàcilment deduïble perquè es tracta d'una reacció de síntesi d'un compost gasós: $n(\text{reactius}) > n(\text{productes})$.

També: $S(\text{productes}) < S(\text{reactius})$

Quan $\Delta H < 0$ (reacció exotèrmica) i $\Delta S < 0$ (disminueix el desordre), l'energia lliure de Gibbs depèn de T i, per a estudiar-ne la seva espontaneïtat, s'han de construir els corresponents intervals de temperatura.

Abans, però, s'ha de calcular la temperatura d'equilibri. Aquesta es troba en substituir $\Delta G = 0$, a l'expressió:

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

$$0 = \Delta H - T_{\text{equilibri}} \Delta S$$

$$T_{\text{equilibri}} = \Delta H / \Delta S = -81\,000 / -180 = 450 \text{ K}$$

El criteri d'espontaneïtat per als intervals de temperatura és:

$$\begin{aligned} (0, 450) &\Rightarrow |\Delta H| > |T \Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0: \text{procés espontani} \\ (450, \infty) &\Rightarrow |\Delta H| < |T \Delta S| \Rightarrow \Delta G > 0: \text{procés no espontani} \end{aligned}$$

La reacció és espontània a temperatures inferiors a 450 K

II.19

Sabent que a una temperatura T , la següent reacció és espontània i endotèrmica:



Justifiqueu si són correctes, o no, les següents afirmacions:

- a) És una reacció ràpida.
- b) Els productes es troben menys desordenats que els reactius.
- c) L'entalpia dels productes és major que la dels reactius.
- d) És espontània a qualsevol temperatura.

Referència: PAAU antic COU curs 1996-97 (juny), districte universitari de Canàries

a) Les dades que dona l'enunciat del problema no tenen res a veure amb la velocitat de reacció; no es pot assegurar, conseqüentment, que es tracti d'una reacció ràpida o lenta. L'afirmació d'aquest apartat, per tant, no és correcta.

b) La reacció és espontània i endotèrmica, per tant: $\Delta G < 0$ i $\Delta H > 0$
Si s'aplica el criteri de signes a l'expressió:

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

és fàcilment deduïble que forçosament: $\Delta S > 0$

El signe positiu de la variació d'entropia indica que augmenta el desordre; per tant, els productes es troben més desordenats que els reactius.

L'afirmació d'aquest apartat és del tot incorrecte.

c) El signe positiu de la variació d'entalpia indica que és una reacció endotèrmica, és a dir, que necessita energia en forma de calor del medi. Per tant: H (productes) $>$ H (reactius).

L'afirmació d'aquest apartat és correcta.

d) Quan $\Delta H > 0$ i $\Delta S > 0$, ΔG depèn de la temperatura i es poden establir els següents intervals de temperatura:

$(0, T_{\text{equilibri}}) \Rightarrow \Delta G > 0$: procés no espontani

$(T_{\text{equilibri}}, \infty) \Rightarrow \Delta G < 0$: procés espontani

Queda clar que la reacció no és espontània a qualsevol temperatura, únicament a valors de T superiors a la temperatura d'equilibri.

L'afirmació d'aquest apartat, per tant, no és correcta.

II.20

A la química del nitrogen, i en general a la química dels compostos covalents, el concepte d'estat d'oxidació constitueix únicament un formulisme útil per a, entre d'altres coses, igualar reaccions químiques, però, tanmateix, sense poder atribuir-li una realitat física. Existeixen compostos del nitrogen en cadascun dels cinc estats d'oxidació de +1 a +5.

L'òxid de nitrogen (I), també conegut com òxid nitrós, va ser el primer anestèsic sintètic que es va descobrir i el primer propulsor per a aerosols comercials; les seves propietats beneficioses contrasten amb les d'altres òxids com el de nitrogen (II), també conegut com òxid nítric, i el de nitrogen (IV), que són contaminants atmosfèrics a concentracions elevades.

A 25°C i 1 atm, l'òxid nítric és termodinàmicament inestable. A pressions elevades es descompon ràpidament en l'interval entre 30 i 50°C, segons la reacció en què intervenen els tres òxids de nitrogen mencionats:



Determineu la K_p de la reacció a 25°C suposant un comportament ideal de la mescla gasosa.

<i>Dades (a 25°C):</i>	NO (g)	N ₂ O (g)	NO ₂ (g)
ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	90,2	82,0	33,2
S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	210,6	219,7	235,0

Suposeu que els valors de ΔH_f° i S° no varien amb la temperatura.

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Referència: XIV olimpíada nacional de química, Barcelona, 5-7 de maig de 2001

Per a calcular ΔH° , s'aplica la llei de Hess de les entalpies de formació:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ (\text{NO}_2) - 3 \Delta H_f^\circ (\text{NO})$$

$$\Delta H^\circ = 82,0 + 33,2 - 3 \cdot 90,2 = -155,4 \text{ kJ/mol}$$

Anàlogament, es calcula ΔS° a partir de:

$$\Delta S^\circ = S^\circ (\text{N}_2\text{O}) + S^\circ (\text{NO}_2) - 3 S^\circ (\text{NO})$$

$$\Delta S^\circ = 219,7 + 235,0 - 3 \cdot 210,6 = -177,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

El càlcul de ΔG° es realitza aplicant l'expressió:

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

$$\Delta G^\circ = -155\,400 - 298 \cdot (-177,1) = -102\,624 \text{ J/mol} \approx -102,62 \text{ kJ/mol}$$

Finalment, l'expressió que relaciona l'energia lliure de Gibbs amb la constant d'equilibri és:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_p$$

$$-102\,624 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_p$$

El resultat final és: $K_p = 9,75 \cdot 10^{17}$