

TERMOQUIMICA 8. Aplicaciones del segundo principio

141. La aplicación de la fórmula de Boltzmann para calcular la entropía es muy compleja, y es mucho más fácil tomarla de sus orígenes, macroscópicamente, tal como la definió Clausius en 1850, a partir de los procesos cíclicos estudiados por Carnot, en los cuales la relación entre el calor transferido entre el sistema y sus alrededores y la temperatura a la que se efectúa debería ser nula. A la relación Q/T la denominó Clausius, variación de entropía ΔS . En los procesos reversibles la variación de la entropía del sistema y de sus alrededores es siempre cero, mientras que será mayor que cero en los procesos irreversibles (concepto propuesto por Tait en 1868 y que constituye un enunciado del 2º Principio de Termodinámica). Por lo tanto si dejas un vaso con 100mL de agua a 20°C, y al cabo de cierto tiempo muy pequeño, se encuentra a la temperatura de la habitación, que es de 18°C, dirás que la variación de entropía del agua es en $J.K^{-1}$:

a) -2,87 b) -2,86 c) -2,85 d) 2,87

Mientras que la variación de entropía de sus alrededores será:

a) 2,87 b) 2,86 c) 2,86 d) -2,87

Y la del universo que engloba el agua y sus alrededores será:

a) 0 b) -5,74 c) 5,72 d) -5,7

DATO: Calor específico del agua = $4.180 J kg^{-1}K^{-1}$

142. Si tal como se explica en el caso anterior la temperatura del agua fuera de 40°C, y la de la habitación fuera de 18°C, dirás que la variación de entropía del agua es en $J.K^{-1}$:

a) -30,5 b) 30,5 c) -31,6 d) 31,6

Mientras que la variación de entropía de sus alrededores será en $J.K^{-1}$:

a) -30,5 b) 30,5 c) -31,6 d) 31,6

Y la del universo que engloba el agua y sus alrededores será en $J.K^{-1}$:

a) 0 b) -1,1 c) 1,1 d) 2,2

DATO: Calor específico del agua = $4.180 J kg^{-1}K^{-1}$

143. En el tratado elemental de química, uno de los primeros textos sistemáticos que la estudia, escrito por Lavoisier en 1789, se puede leer la lista de elementos químicos, el calorífico o calor. Poco tiempo después Rumford derrumbará esta idea mantenida durante dos siglos. Conociendo que 1g. de hielo necesita 334 J para fundir y convertido en agua, 2257 J para hervir, dirás que relación entre la variación de entropía en la vaporización de agua y la de fusión del hielo es aproximadamente:

a) 3 b) 4 c) 5 d) 2

144. Rudolph Clausius, introduce en 1850, una nueva función termodinámica, que denomina entropía, palabra de origen griego que significa transformación hacia dentro, que va a medir del grado de desorden en una reacción química, desorden relacionado con el estado físico de los reaccionante, y su estructura química. Según eso, podrás decir de los cuatro sistemas indicados: 1/1g. de hielo - 2/1g. de agua - 3/1g. de vapor de agua - 4/0,5g. de hielo+0,5g. de agua, el que tendrá más entropía por mol de H_2O , será el:

a) 1 b) 2 c) 3 d) 4

145*. Dado que la entropía está relacionado con el grado de desorden y éste a su vez, con las menores fuerzas de interacción se podrá relacionar comparativamente el tipo de fuerzas de enlace que se rompen en los cambios de estado con la variación de entropía. Así, recordando que las fuerzas de Van der Waals dependen de la masa molecular y que en compuestos de masas parecidas son menores que las interacciones debidas a puentes de hidrógeno, podrás inferir dada la tabla adjunta que la variación de entropía en la vaporización de las sustancias dadas:

X	Enlace
H ₂ O	Hidrógeno
NH ₃	Hidrógeno
CHCl ₃	V.d.Waals
CCl ₄	V.d.Waals

- a) *Es menor en el amoniaco*
 b) *Es mayor en el agua*
 c) *Es mayor siempre en las dos primeras*
 d) *La de menor variación corresponde al triclorometano*

146. El calor de fusión del hielo es de 6010 J.mol⁻¹, y la capacidad calorífica molar del agua es 75,3 J.mol⁻¹.K⁻¹, la variación de entropía en la fusión de un mol de hielo es en J.mol⁻¹.K⁻¹ de

- a) 20 b) 22 c) 0,25 d) 22000

mientras que si después de fundirse, el agua alcanza los 20°C, la variación total de entropía será en J.mol⁻¹.K⁻¹:

- a) 25 b) 22005 c) 27 d) 27004

147. La capacidad calorífica del agua sólida es 35,95 J.mol⁻¹.K⁻¹. Si el calor de fusión del hielo a 273K es 6004,2 J.mol⁻¹, la variación de entropía al solidificar 1 litro de agua a 0°C. es en J.K⁻¹:

- a) -1221 b) -1,221 c) 12,21 d) 122,1

mientras que si después se enfría hasta -20°C, será en J.K⁻¹

- a) -1219 b) -1373 c) 1219 d) -13,73

Dato: masa molar del agua 18g.mol⁻¹. Densidad del agua 1000kg.m⁻³

148. Hasta ahora se han calculado variaciones de entropía, de forma que si se quisiera conocer la entropía de una sustancia a una determinada temperatura, sería necesario conocer la entropía en el estado inicial. Así si se conoce que la entropía molar del hielo a 0°C es 51,84 J.mol⁻¹.K⁻¹, el calor de fusión del hielo 6010 J.mol⁻¹ y la capacidad calorífica molar del agua 75,3 J.mol⁻¹. Dirás que la entropía de 100mL de agua a 10°C, será aproximadamente en J.K⁻¹:

- a) 75 b) 835 c) 22 d) 152

Dato: masa molar del agua 18g.mol⁻¹. Densidad del agua 1000kg.m⁻³

149. Aunque no es muy norma, el cloruro de hidrógeno se puede obtener por síntesis a partir de sus elementos constituyentes. De esta forma dirás que la variación de entropía en la reacción H₂(g)+Cl₂(g)=2HCl(g), a 25°C, es

- a) 25 b) 19 c) 29 d) 22

Datos: S(298K) en J. K⁻¹ mol⁻¹ (H₂ = 130,5 - Cl₂=214,4 - HCl=186,7).

150. El julio J no fue homologado como unidad energética hasta la conferencia de “Pesos y Medidas” de París en octubre de 1960. Antes, en 1888 se había adoptado para el calor, la termia sustituida por la caloría nueve años más tarde. Si el calor específico del cloruro estánnico es $620 \text{ J/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$, la variación de entropía de 1g. de cloruro estánnico líquido al calentarlo desde su punto de fusión(-33°C), al de ebullición (114°C) es en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, aproximadamente de:

- a) 0,3 b) 0,4 c) 0,5 d) -0,6

151*.Hace unos años se cumplió el centenario del nacimiento de un gran físico español, el profesor Palacios. Este científico aseguraba, que la gallina clueca, cuando empolla los huevos, no les da calor, sino que se lo roba. Esto era debido a que:

- a) *El huevo es una estructura ordenada y se produce con disminución de entropía y aislado del exterior*
b) *La gallina impide que escape el calor desprendido por el huevo, tomándolo ella*
c) *Como aumenta la entropía debe desprenderse calor*
d) *Es incorrecta por que la gallina da calor al huevo para que eclusione*

152*.Cuando a principios de 1850, Helmholtz desarrolló a partir del principio de conservación de la energía, el primer principio de termodinámica, Clausius, profesor de la universidad de Berlín fue su mayor detractor. Ello no fue óbice para que meses más tarde descubriera que la relación entre el contenido de calor de un sistema cerrado y su temperatura absoluta, siempre aumentaba. Este hecho se explicó porque:

- a) *Todos los procesos naturales se producen con aumento de entropía*
b) *Se debería seguir la segunda ley termodinámica*
c) *Se debería conservar la energía calorífica*
d) *La energía tenía que mantenerse constante*

153*.Posiblemente no sepas que el nombre de energía cinética fue inventado por Lord Kelvin, nacido William Thomson a finales del siglo XVIII. Cincuenta años más tarde, el mismo científico demostró que podía utilizarse un refrigerador para calentar un edificio en invierno. Esto era debido a que:

- a) *La energía eléctrica se convierte en calor*
b) *Una máquina frigorífica siempre desprende calor*
c) *Siempre se traslada energía calorífica, al foco frío*
d) *No puede ser ya que las neveras siempre enfrían nunca calientan*

154. El físico americano Gibbs, cimentó su fama por reunir las dos funciones termodinámicas, la entalpía de Kammerlingh y la entropía de Clausius, en una sola denominada energía libre de Gibbs, y representada por una G, de tal forma que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Así la dirección en que transcurrirá una reacción química o cualquier proceso físico, deberá producirse en el sentido que la variación de energía libre, ΔG sea menor que 0. Por eso dirás que cuando funde una sustancia pura a temperatura no excesivamente alta, la variación de su energía libre de Gibbs:

- a) *es 0* b) *aumenta* c) *disminuye* d) *se mantiene constante*

155. Federico Haber y su cuñado Carlos Bosch, reciben en 1918 el Nobel de química, por la síntesis industrial más famosa en el mundo de la inorgánica, efectuada entre 1905 y 1915; la del amoníaco, partiendo de nitrógeno e hidrógeno. Si en este proceso la variación de entalpía es de $-46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, y la de energía libre $-16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, podrás asegurar que en condiciones normales:

- a) la entropía y entalpía de los reaccionantes es menor que la de los productos
- b) la variación de entropía es de $-9,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- c) la variación de entropía es de $-210 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- d) la variación de entropía es de $9,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

156. El óxido de plata en disoluciones amoniacales, por acción del aire, puede producir un compuesto inestable y explosivo, el fulminato de plata que no es otra cosa que nitruro de plata. Sin embargo, en condiciones estándar el óxido de plata se descompone en plata y oxígeno, reacción cuya variación de entalpía es de $30,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ y la de entropía $66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La temperatura a la que se encontrará la reacción en equilibrio es aproximadamente de:

- a) 1460K
- b) 564K
- c) 464K
- d) 1640K

157. No te creas que la tinta invisible es cosa de espías; nada de eso. Sólo corresponde a un equilibrio químico que se desplaza a través del calor, produciendo compuestos cuya estructura electrónica es tal que cambia de color. Por ejemplo, puedes escribir con una disolución acuosa de sulfato de cobre(II) pentahidratado de color azul que al ser calentado a 110°C se convierte en sulfato cúprico monohidratado blanco, perdiendo 4 moléculas de agua que estaban coordinadas al Cu(II). Si te dan los calores de formación y entropías a 25°C de los reaccionantes y productos por el orden dado en kJ mol^{-1} , y $\text{J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, la variación de energía libre a 110°C será aproximadamente en kJ mol^{-1} :

- a) -400
- b) -47
- c) 400
- d) 47

DATOS. $\Delta H_f = -2278 / -1084 / -242$. $\Delta S^0 = 305 / 150 / 189$.

158. Hace 300 años Newton descubrió que el diamante ardía como el carbón. Visto que el diamante no es más que carbono, una de las pesadillas más alucinantes para un joyero sería que de un día para otro todos los diamantes se convirtieran en carbón. Si el ΔH_f^0 y ΔS^0 para el diamante son respectivamente $1,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $2,38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y ΔS^0 para el grafito es $5,74 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dirás que ΔG^0 para el proceso de interconversión en condiciones estándar es en kJ mol^{-1} :

- a) 2,9
- b) -2,9
- c) 0,9
- d) -0,9

159. La mayoría de los procesos bioquímicos en los seres vivos son endergónicos, pues se sintetizan compuestos más estables. Por ello necesitan de aporte energético especial que extraemos en su mayor parte de la descomposición del trifosfato de adenosina (ATP), nuestro banco energético privado, pues la energía no puede circular libremente, ya que el hombre es isoterma. El ATP se descompone en difosfato y fosfato, liberándose por término medio $19,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, siendo la variación de energía libre de $34,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 37°C. Por todo ello podrás decir que la variación de entropía en nuestras condiciones será en $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ de:

- a) 0,5
- b) -0,48
- c) -0,48
- d) -0,5

160. La formación de un enlace C-O-P en la glucosa-6-fosfato, es un proceso endergónico que necesita de $13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. La energía útil para aquel se extrae de la conversión de un mol de ATP (trifosfato de adenosina) en ADP (difosfato de adenosina), en cuya conversión $\Delta G = -30,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por todo ello dirás que el balance energético de la conversión $\text{ATP} + \text{glucosa} = \text{ADP} + \text{glucosa-6-fosfato}$ será en kJ mol^{-1} de:

- a) 16,7 b) 17,6 c) -17,6 d) -16,7

