

## Gai 1. TERMODINAMIKA KIMIKOA

### Galderak

1. Hurrengo baieztapenen artean, zeintzuk dira egokiak?
  - a. Osagai bakarreko sistema homogeneoa izan behar da.
  - b. Osagai likido biko sistema homogeneoa izan behar da.
  - c. Sistema homogeneo bat osagai bakarrekoa izan behar da.
  - d. Osagai gas biko sistema homogeneoa izan behar da.
  - e. Osagai desberdin batzuk sistema heterogeneo osatu behar dute.
2. Ondoko sistemak isolatu, ireki ala itxiak dira?
  - a. Ura irakiten prezipitatu-ontzi batean.
  - b. Ura irakiten Dewar-ontzi batean.
  - c. Ura presio-lapikoan, berotzen hasten denean.
  - d. Merkurioa termometro kliniko baten barruan.
3. Sistema bat: izotz-zatiak NaCl disoluzio batean. Esan, egiaztatuz, zeintzuk baieztapen diren egokiak.
  - a. Sistema homogeneoa da.
  - b. Sistemak hiru interfaze ditu.
  - c. Sistemak lau osagai ditu.
  - d. Sistemak hiru fase likido eta bat solidoa ditu.
  - e. Sistemak bi osagaiak ditu.
4. Frogatu hurrengo Maxwell-en ekuazioak dagokion Gibbs-en ekuaziotik abiatuz:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

5. Hurrengo substantzia-bikote bakoitzerako, esan zein substantziak duen potentzial kimiko altuena:
  - a.  $\text{H}_2\text{O(l)}$  25°C- eta 1 atm-tan, eta  $\text{H}_2\text{O(g)}$  25°C- eta 1 atm-tan.
  - b.  $\text{H}_2\text{O(s)}$  0°C- eta 1 atm-tan, eta  $\text{H}_2\text{O(l)}$  0°C- eta 1 atm-tan.
  - c.  $\text{H}_2\text{O(s)}$  -5°C- eta 1 atm-tan, eta  $\text{H}_2\text{O(l)}$  superhoztua -5°C- eta 1 atm-tan.
  - d.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (s) 25 °C- eta 1 atm-tan //  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (ur insaturatua) 25 °C- eta 1 atm-tan.
  - e.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (s) 25 °C- eta 1 atm-tan //  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (ur saturatua) 25 °C- eta 1 atm-tan.
  - f.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (s) 25 °C- eta 1 atm-tan //  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (ur lar-saturatua) 25 °C- eta 1 atm-tan.

6. Demagun hurrengo erreakzioa,



Hasieran 5 NaIO<sub>3</sub> mol, 8 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> mol eta 4 NaHSO<sub>3</sub> mol badaude, esan zein den erreaktibo mugatzailea, erreakzio-hedapenaren kontzeptua (ξ) erabiliz.

7. Hurrengo sistema itxietarako, idatzi faseen arteko oreka materialaren baldintza(k):

- izotza orekan ur likidoarekin;
- sukrosa solidoa orekan sukrosaren ur-disoluzio asetuarekin;
- bi fasedun sistema, fase bat eterraren disoluzio asea uretan, eta bestea uraren disoluzio asea eterretan.

8. Azaldu arrazonatuz ondoko esaldiak zuzenak diren ala ez:

- Propano gasaren errekuntza-erreakziorako  $\Delta H^0 = -2220.1 \text{ kJ/mol}$  dela jakinik: “erreakzio ponpa kalorimetrikoko batean, bolumena konstante mantenduz, gertatzen denean askatutako beroa 2220.1 kJ/mol-takoa da”.
- Erreakzio batentzat Gibbs-en energia askearen aldaketa berdin zero bada, bere oreka konstanteak zero balio du eta, beraz, erreakzio ez da gertatuko.
- Prozesu honetan:  $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$  (100°C-tan eta 1 atm-tan)
  - $\Delta H = 0$
  - $\Delta S = 0$
  - $\Delta H = \Delta E$
  - $\Delta H = T\Delta S$
  - $\Delta H = \Delta G$
- C-Cl loturaren energia, ondoko datuetatik kalkula daiteke:  
 $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, l)$ ,  $\Delta H_f^0 (\text{Cl}, g)$ ,  $\Delta H_f^0 (\text{C}, g)$ .
- $\Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O}, l)$ -a kalkula daiteke zera jakinik,  $\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, l)$  eta ur likidoaren entropia.

9. a- Azaldu arrazonatuz hurrengo substantzietatik zeinek duen  $\Delta H_f^0 = 0$ .  
Br<sub>2</sub> (g), N (g), C (g), CO (g), Ne (g).

b- Amonio kloruro solidoaren hurrengo datuetatik:  $\Delta H_f^0 = -314 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta G_f^0 = -201.5 \text{ kJ/mol}$ . Azaldu arrazonatuz zergatik  $\Delta G_f^0$   $\Delta H_f^0$  baino positiboagoa den.

10. Termodinamikako lehen eta bigarren legea abiapuntu bezala kontuan hartuta, lortu Gibbs-en ekuazioa energia askearako. Adierazi zeintzuk izango diren magnitude honen aldagai naturalak.

11. Erantzun arrazonatu hurrengo kuestioiak:
- a.-  $\text{NO}_2\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$  erreakzioa emanik, azaldu zer esan daitekeen prozesu horren espontaneitateari buruz, eta nola aldatuko den tenperatura aldatzerakoan.
  - b.- Aurresan ondoko prozesuaren  $\Delta H^\circ$  eta  $\Delta S^\circ$ -ren zeinuak:  
$$\text{NH}_3(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$$
  - c.- Azaldu zein pausu jarraituko zenituzkeen eta zein datu behar izango zenituzkeen etanol likidoaren entropia absolutua 298 K-etan kalkulatzeko.
12. Kalkulatu q, W,  $\Delta H$  eta  $\Delta U$  gas ideal baten 2 molak aldatzen direnean 10 l-tatik 10 °C-tan 60 l-tara 60 °C-tan bi bide ezberdinak jarraituz:
- a. 60 °C-tara berotzen da bolumen konstantepean eta gero hedatzen da isothermoki eta itzulgarri 60 l-tara.
  - b. Hedatzen da itzulgarri eta isothermoki 60 l-tara eta gero berotzen da bolumen konstantepean 60 °C-tara.
- Datuak:*  $C_V = 5.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

## Ariketak

13. Metanoa metxero batean erretzen deneko prozesuaren etekina %80 dela jakinez,

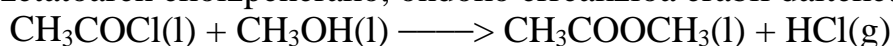
a.- 1 mole metano 25°C-tan erretzen denean, askatzen den bero-kantitate determinatu, prozesua presio konstantez egiten bada.

b.- Prozesua 200°C-tan eginez, askatzen den bero-kantitatea 2 kg ur berotzeko erabiltzen da; jakinik hasieran ura 200°C-tan aurkitzen dela, kalkulatu bukaerako tenperatura.

<i>Datuak:</i>	$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	$C_P$ (cal/molK)
H <sub>2</sub> O(l)	-68.32	18
CO <sub>2</sub> (g)	-94.05	7.7
CH <sub>4</sub> (g)	-17.89	7.5
H <sub>2</sub> O(g)	-57.80	8.15
O <sub>2</sub> (g)		6.5

*Emaitzak:* a) -170.24 kcal; b) 641.88 K.

14. Metil azetatoaren ekoizpenerako, ondoko erreakzioa erabil daiteke:



Determinatu absorbatutako edo askatutako beroa, presioa konstante mantenduz eta  $T = 25^\circ\text{C}$ -tan, 13.1 cm<sup>3</sup> azetilo kloruro, 10.9 cm<sup>3</sup> metanolarekin erreakzionarazten direnean.

<i>Datuak:</i>	$\Delta H_f^0$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$D$ (lotura) (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
C(g) = 171.7	CO <sub>2</sub> (g) = -94.05	C-C = 348	H <sub>2</sub> (g) = 31.21
O(g) = 59.16	CH <sub>3</sub> OH(l) = -57.04	C-Cl = 328	Cl <sub>2</sub> (g) = 53.29
H(g) = 52.09	H <sub>2</sub> O(l) = -68.32	C=O = 727	HCl(g) = 44.62
Cl(g) = 29.01		C-H = 413	

$$\Delta H^{\circ}_{\text{baporizazioa}}(\text{CH}_3\text{COCl}) = 6,76 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta G^{\circ}_f(\text{HCl,g}) = -22.77 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{errekuntza}}(\text{CH}_3\text{COOCH}_3, \text{l}) = -381,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$d(\text{CH}_3\text{COCl,l}) = 1,105 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d(\text{CH}_3\text{OH,l}) = 0,791 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

*Emaitza:* -3.67 kcal

15. 2.56 cm<sup>3</sup> azetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN) likido erretzen dira 25°C-tan eta oxigenoaren presentziaz, karbono dioxido, ura eta nitrogeno lortzen direlarik. Erreakzioaren bidez askatzen den beroa 25°C-tan dagoen 500cm<sup>3</sup> ur berotzeko erabiltzen da.

a. Kalkulatu urak lortzen duen tenperatura.

b. Gero berotutako ura sartzen da termikoki aislatua dagoen ontzi batean, non -10°C-tan 10g izotz baitago.

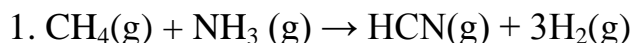
1. Determinatu ontziko bukaerako tenperatura.

2. Ontzi isolatuaren barruan gertatzen den prozesuaren espontaneitatea justifikatu, sistemaren entropia absolutuaren kalkularen eta bigarren printzipioaren bidez.

*Datuak:*  $\Delta H_f^0$  (CO<sub>2</sub>, g) = -94.05 kcal/mol;  $\Delta H_f^0$  (CH<sub>3</sub>CN, g) = 19.99 kcal/mol  
 $\Delta H_{bap}^0$  (CH<sub>3</sub>CN) = 8.173 kcal/mol  
 $\Delta H_{fus}^0$  (H<sub>2</sub>O) = 1440 cal/mol  
 $\Delta G_f^0$  (H<sub>2</sub>O, l) = -56.69 kcal/mol  
 $S^0$  (O<sub>2</sub>, g) = 49.00 cal/molK;  
 $S^0$  (H<sub>2</sub>, g) = 31.2 cal/molK                       $S^0$  (H<sub>2</sub>O, l) = 16.72 cal/molK  
 $C_p$ (H<sub>2</sub>O, l) = 18 cal/molK                       $C_p$  (H<sub>2</sub>O, s) = 9 cal/molK  
d(g/cm<sup>3</sup>): H<sub>2</sub>O = 1.00, CH<sub>3</sub>CN = 0.78

*Emaitzak:* a) 327.52 K; b.1) 325 K; b.2) 0.66 cal K<sup>-1</sup>

16. HCN delakoaren produkzio industrialaren ondoko erreakzioetatik bat erabil daiteke:



a. Baldintza estandarretan eta ikuspuntu energetikotik, zein da erreakzio egokiena?

b. Determinatu zein den  $\Delta H_f^0$  (H<sub>2</sub>O, g)-aren balorea.

c. Erreakzio bakoitzaren espontaneitatea determina ezazu 25°C-tan

<i>Datuak:</i> $\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	$S^0$ (cal/molK)	$S^0$ (cal/molK)
CH <sub>4</sub> (g) = -17.9	CH <sub>4</sub> (g) = 44.5	O <sub>2</sub> (g) = 49.00
NH <sub>3</sub> (g) = -11.04	NH <sub>3</sub> (g) = 46.01	H <sub>2</sub> (g) = 31.2
HCN(g) = 31.2	HCN(g) = 48.23	H <sub>2</sub> O(g) = 45.1

*Emaitzak:* a) 2; b) -57.71 kcal/mol; c1) 44.85 kcal/mol; c2) -118.82 kcal/mol.

17. Dietilamina, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, likidoaren konbustioan 298K-tan CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O eta N<sub>2</sub> lortzen direla jakinik, determinatu -10°C-tan dagoen 20g-ko izotz zati baten bukaerako tenperatura, 0.51 cm<sup>3</sup> dietilaminaren konbustioan askatutako beroa erabiltzen bada.

*Datuak:*

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, s) = 0.5 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{fus}^0(\text{H}_2\text{O}) = 80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\Delta H_{bap}^0(\text{dietilamina}) = 7.308 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -68.31 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0(\text{dietilamina}, g) = -19.970 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 1.0 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$d(\text{dietilamina}) = 0.706 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\Delta H_{errekuntza}^0(\text{CO}, g) = -67.63 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0(\text{CO}, g) = -26.41 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

*Emaitza:* 366.25 K

18. 49,4 cm<sup>3</sup> azetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN) likidoa, ur soberaz erreakzionarazten denean, azido azetiko (CH<sub>3</sub>COOH) eta amoniakoa (NH<sub>3</sub>), biak ur disoluzioan, lortzen dira.

a) Jakinik, erreakzio honetan askatutako beroa 17,2 g-tako ur masa, presio konstantepean, 298 K-etatik 380 K-etara berotzeko erabili dela, determinatu erreakzioaren entalpia molarra.

b) Determinatu azido azetiko akuosoaren formazio entalpia.

*Datuak:*

$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	$S^0$ (cal/mol K)	D (kcal/mol)	$C_p$ (cal/mol K)
NH <sub>3</sub> (aq) = - 19,32	O <sub>2</sub> (g) = 49,0	C – C = 83,2	H <sub>2</sub> O(l) = 18,0
C(g) = 171,7	H <sub>2</sub> (g) = 31,21	C – H = 98,8	H <sub>2</sub> O(g) = 8,46
H(g) = 52,09	H <sub>2</sub> O(l) = 16,72	C $\equiv$ N = 213,1	
N(g) = 113,0			

$$d(\text{CH}_3\text{CN}) = 0,786 \text{ g/cm}^3$$

$$\Delta H_{\text{bap}}^0 (\text{H}_2\text{O}) = 9,72 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{bap}}^0 (\text{CH}_3\text{CN}) = 8,17 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O}, l) = - 56,69 \text{ kcal/mol}$$

*Emaitzak:* a): 11,22 kcal/mol; b) -116,7 kcal/mol.

19. Ponpa kalorimetriko batean, bolumena konstantea mantenduz, 7,5 g azetaldehido likido erretzen dira 298 K-etan, prozesu honetan 47,59 kcal askatzen direlarik

Determinatu:

a) Errekuntzaren  $\Delta H_c^0$

b) Entalpia aldaketa, azido azetiko likido azetaldehido likidoaren oxidazioaren bidez lortzen denean.

*Datuak:*

$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	D (kcal/mol)	$\Delta H_{\text{bap}}^0$ (kcal/mol)
H <sub>2</sub> O(l) = - 68,32	C – C = 83,2	HAz = 9,96
CO <sub>2</sub> (g) = -94,05	C – H = 98,7	
C(g) = 171,7	C = O = 173,8	
H(g) = 52,09	C – O = 85,6	
O(g) = 59,16	O – H = 110,7	

*Emaitzak:* a) -281,7 kcal/mol; b) -46,24

20. 3,48 litroko ontzi batean, 20,0 °C-tan, 81,1 cm<sup>3</sup> azido azetiko eta 200,5 g fosforo pentakloruro sartzen dira. Ondoko erreakzioa bolumena konstantea mantenduz gertatzen delarik:



- a) Determinatu erreakzioan askatzen edo absorbitzen den beroa.  
b) Erreakzioko bero kantitate berdina, -5,36 °C-tan aurkitzen den 33,3 g-ko ur masa hozteko edo berotzeko erabiltzen bada, determinatu uraren bukaerako tenperatura eta egoera.

*Datuak:* Pm (g mol<sup>-1</sup>) : Cl = 35,46; P = 30,98; O = 16,00; C = 12,00; H = 1,01

$$d(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) = 1,052 \text{ g cm}^3$$

$$C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37,66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{fus}}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 6,025 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{errekuntza}}^0(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) = -874,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{errekuntza}}^0(\text{C}, \text{graf}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{bap}}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 40,67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

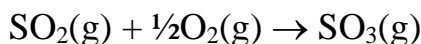
$$\Delta H_{\text{errekuntza}}^0(\text{H}_2, \text{g}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{bap}}^0(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) = 51,70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta H_f^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
HCl(g) = -92,31
POCl <sub>3</sub> (g) = -558,5
CH <sub>3</sub> COCl(g) = -242,8
PCl <sub>5</sub> (g) = -374,9

*Emaitzak:* a): -84,9 kJ/mol; b) 100 °C, 7 g likido.

21. Kalkulatu hurrengo erreakzioaren entalpia aldaketa:



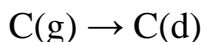
Gas erreaktiboak, SO<sub>2</sub> eta O<sub>2</sub>, hasieran 20 °C-tan eta 50 °C-tan, hurrenez hurren, aurkitzen direnean eta lortzen den produktua 250 °C-tan baldin badago. Suposatu presio konstantea mantentzen dela presio atmosferikoan eta erreaktibo kantitate estekiometrikoak erreakzionatzen direla

*Datuak:*

	SO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	SO <sub>3</sub> (g)
$\Delta H_{f,298}^0$ (kJ/mol)	-296,8		-395,7
$c_P$ (J/mol·K)	39,9	29,4	50,7

*Emaitza:* -87,6 kJ

22. Hurrengo erreakzioa kontuan hartuz non karbono bilakatzen da grafitotik diamanterara:



Frogatu erreakzio hori ez dela espontaneo baldintza arruntetan eta ez dela izango nahiz eta tenperatura handitu. Erreakzioa espontaneo izan daiteke presioa handituz?

*Datuak:*

	C(g)	C(d)
$\Delta H^0_{f,298}$ (kJ/mol)		1,89
$S^0_{298}$ (J/mol·K)	5,74	2,38
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,25	3,51