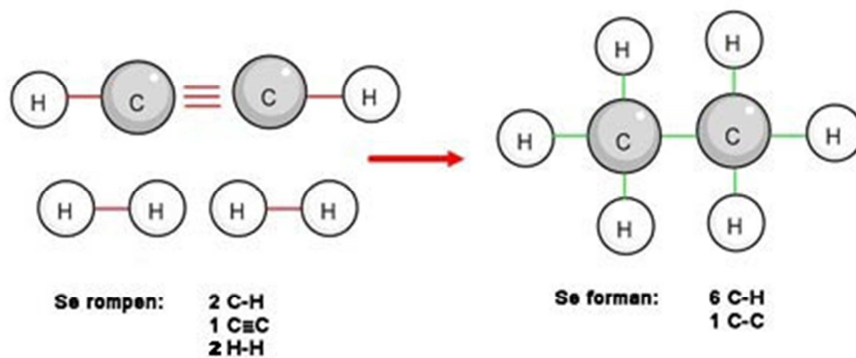
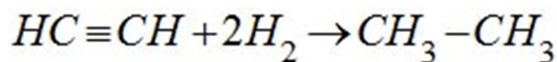


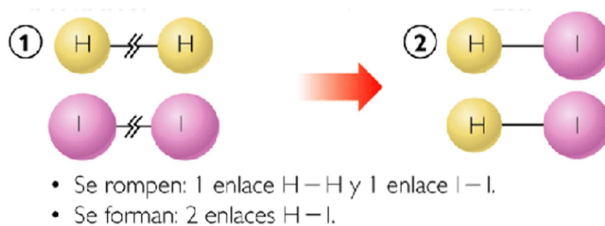
## 9| Entalpías de Enlace

$$\Delta H_R = \sum \Delta H (\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H (\text{enlaces formados})$$

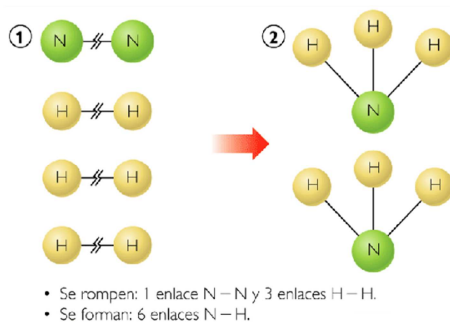


## EJERCICIOS

10| Utilizando las entalpías de enlace, determina la variación de entalpía para la reacción  $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$



11| Utilizando las entalpías de enlace, determina la variación de entalpía para la reacción  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$



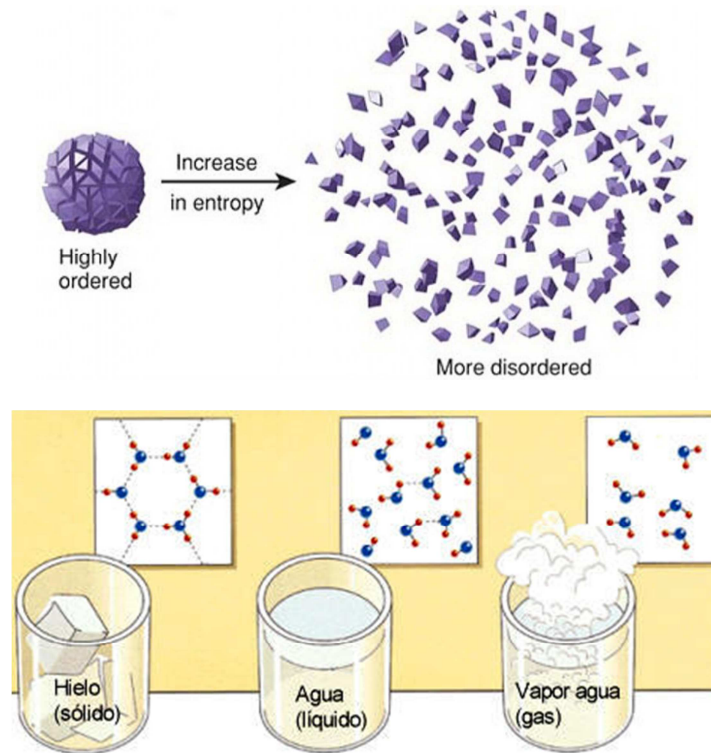
Entalpías de enlace en kJ/mol

Enlace	Energías de Enlace ( $\Delta H$ )
H-H	436
C-H	415
N-H	390
O-H	460
C-C	347
C=C	610
C≡C	830
C-N	285
C=N	615
C≡N	887
C-O	352
C=O	743
C=O (en CO <sub>2</sub> )	802
N-N	159
N=N	418
N≡N	946
O=O	494
N=O	221
C-F	485
C-Cl	330
C-Br	276
C-I	234
F-F	155
Cl-Cl	244
Br-Br	192
I-I	150
H-F	564
H-Cl	430
H-Br	368
H-I	297
H-S	338
C-S	259

# 10| Segundo Principio de la Termodinámica. La Entropía

La entropía (  $S$  ) es una variable macroscópica que refleja el desorden microscópico del sistema que estamos estudiando. Su unidad en el Sistema Internacional es J/K. La expresión matemática que permite calcular la variación de entropía es:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$



El Segundo Principio de la Termodinámica afirma que en los procesos espontáneos, la entropía del universo aumenta.

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} > 0$$

$$\Delta S_u \begin{cases} > 0 & \text{proceso irreversible} \\ = 0 & \text{proceso reversible} \\ < 0 & \text{proceso imposible} \end{cases}$$

La variación de entropía en una reacción química puede determinarse del siguiente modo:

$$\Delta S_R^\circ = \sum S^\circ (\text{productos}) - \sum S^\circ (\text{reactivos})$$

Comp.	$S^\circ$ J/(mol·K)	Comp.	$S^\circ$ J/(mol·K)
H (g)	114,6	HF (g)	173,8
H <sub>2</sub> (g)	130,7	HCl (g)	186,9
O <sub>2</sub> (g)	205,0	HBr (g)	198,7
O <sub>3</sub> (g)	237,6	HI (g)	206,6
Cl <sub>2</sub> (g)	222,9	H <sub>2</sub> S (g)	205,8
Br <sub>2</sub> (g)	245,2	NO (g)	210,8
Br <sub>2</sub> (l)	152,3	NO <sub>2</sub> (g)	240,1
I <sub>2</sub> (g)	260,6	CaO (s)	39,7
I <sub>2</sub> (s)	116,7	CaCO <sub>3</sub> (s)	92,9
N <sub>2</sub> (g)	191,5	CH <sub>4</sub> (g)	186,3
H <sub>2</sub> O (g)	188,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	200,9
H <sub>2</sub> O (l)	69,9	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	109,6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229,2
CO (g)	197,9	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	270,3
CO <sub>2</sub> (g)	213,6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	269,2
NH <sub>3</sub> (g)	192,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	173,4

Tabla 9 Entropías estándar a 25 °C y 1 atm [12]

## EJERCICIOS

12 | Determinar la variación de entropía, en condiciones estándar, para la reacción de descomposición del amoníaco.



Solución.

13 | Justifica si en los siguientes procesos se produce un aumento o una disminución de entropía:

- $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- $\text{Be} (\text{s}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{BeO} (\text{s})$
- $\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $\text{C H}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $\text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl} (\text{g})$

Solución.

- Aumenta la entropía, ya que se forma una sustancia gaseosa que inicialmente no estaba.
- Disminuye la entropía, ya que desaparece una sustancia en estado gaseoso, manteniéndose las demás en estado sólido.
- Aumenta la entropía, ya que el agua pasa de estar en estado sólido a estado líquido.
- Disminuye la entropía, ya que inicialmente hay tres moles de sustancias en estado gaseoso y después solo queda, una en forma de gas y dos en forma líquida.
- Habrà muy poca diferencia, ya que el número de moles en estado gaseoso se mantiene constante en las sustancias iniciales y finales.

Calcula la variación de entropía al formarse  $\text{H}_2\text{O}$  (l) a partir de  $\text{H}_2$  (g) y  $\text{O}_2$  (g).

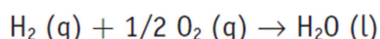
Datos:  $S^\circ \text{H}_2$  (g) = 130,7 J/mol K

$S^\circ \text{O}_2$  (g) = 204,8 J/mol K

$S^\circ \text{H}_2\text{O}$  (l) = 69,8 J/mol K

Solución.

La ecuación de la formación del agua a partir de sus elementos es:



Como la entropía es función de estado, la variación de entropía de ese proceso se puede calcular a partir de la ecuación:

$$\Delta S_R^\circ = \sum S^\circ (\text{productos}) - \sum S^\circ (\text{reactivos})$$

Que en este caso toma los siguientes valores:

$$\Delta S_R^\circ = (69,8) - \left( 130,7 + \frac{204,8}{2} \right) \rightarrow \Delta S_R^\circ = -163,3 \text{ J/mol K}$$

Es lógico que el valor de  $\Delta S_R^\circ$  sea negativo, ya que la entropía del producto (líquido) es más ordenada que la de los reactivos (gases).

a) Halla la variación de entropía que tiene lugar en la combustión en condiciones estándar del etanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

b) Comenta el resultado obtenido.

Datos:  $S^\circ \text{CO}_2$  (g) = 213,8 J/mol K

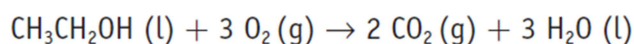
$S^\circ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (l) = 160,5 J/mol K

$S^\circ \text{H}_2\text{O}$  (l) = 69,8 J/mol K

$S^\circ \text{O}_2$  (g) = 204,8 J/mol K

Solución.

a) La ecuación de combustión del etanol es:



A partir de la ecuación:

$$\Delta S_R^\circ = \sum \Delta S^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta S^\circ (\text{reactivos}),$$

tendremos:

$$\Delta S_R^\circ = [2 \cdot (213,8) + 3 \cdot (69,8)] - [(160,5) + 3 \cdot (204,8)]$$

$$\Delta S_R^\circ = (637) - (774,9) \rightarrow \Delta S_R^\circ = -137,9 \text{ J/mol K}$$

b) La disminución de la entropía durante esa reacción es lógica, ya que en los reactivos había tres moles de sustancias gaseosas, y en los productos solo dos.

# 11| Energía Libre de Gibbs. Espontaneidad de una Reacción Química

## FACTOR ENTÁLPICO

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

ESPONTANEIDAD

FACTOR ENTRÓPICO

- Si  $\Delta G < 0$  proceso irreversible (espontáneo)
- Si  $\Delta G > 0$  proceso no espontáneo
- Si  $\Delta G = 0$  proceso reversible (equilibrio)

ENTALPÍA	ENTROPÍA	ENERGÍA LIBRE Y ESPONTANEIDAD
$\Delta H < 0$ Reacción exotérmica	$\Delta S > 0$ Aumento desorden	$\Delta G < 0$ Siempre espontánea
$\Delta H < 0$ Reacción exotérmica	$\Delta S < 0$ Disminución desorden	Depende Si $ T\Delta S  < \Delta H$ Espontánea Si $ T\Delta S  > \Delta H$ No espontánea
$\Delta H > 0$ Reacción endotérmica	$\Delta S > 0$ Aumento desorden	Depende Si $ T\Delta S  < \Delta H$ No espontánea Si $ T\Delta S  > \Delta H$ Espontánea
$\Delta H > 0$ Reacción endotérmica	$\Delta S < 0$ Disminución desorden	$\Delta G > 0$ Siempre no espontánea

	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Ejemplo
1	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ siempre	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
2	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Depende de T	$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
3	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Depende de T	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$
4	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ siempre	$6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta G_r = \sum G_{\text{productos}} - \sum G_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum n_p \cdot G_f^\circ[\text{productos}] - \sum n_r \cdot G_f^\circ[\text{reactivos}]$$

Compuestos inorgánicos	$\Delta G_f^\circ$ kJ/mol	Compuestos orgánicos	$\Delta G_f^\circ$ kJ/mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237,129	Metano	$\text{CH}_4(\text{g})$ -50,8
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-228,572	Etano	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ -31,95
$\text{HF}(\text{g})$	-270,7	Eteno/Etileno	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ +68,43
$\text{HCl}(\text{g})$	-95,30	Etino/Acetileno	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ +209,97
$\text{HI}(\text{g})$	+1,72	Propano	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ -24,40
$\text{CO}(\text{g})$	-137,15	n-Butano	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ -16,56
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394,36	n-Hexano	$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l})$ +35,0
$\text{NH}_3(\text{g})$	-16,48	Benceno	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ +124,42
$\text{NO}(\text{g})$	+86,552	Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ -166,35

Tabla 11 Energías libres de formación estándar a 25 °C y 1 atm [12]

Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿En qué condiciones?
- b) La reacción:  $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$  es espontánea a cualquier temperatura. Por tanto, si  $\Delta S > 0$ , ¿podemos deducir que  $\Delta H < 0$ ?
- c) En la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno, ¿tendrán valores parecidos  $\Delta G$  y  $\Delta H$ ?

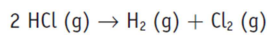
a) Sí, siempre que  $\Delta G$  sea negativo.

Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , para que  $\Delta G < 0$ , siendo  $\Delta H > 0$ , es necesario que el término  $T\Delta S$ , en valor absoluto, sea mayor que  $\Delta H$ . Eso se consigue en procesos en los que el aumento de entropía es muy alto, o bien aumentando la temperatura hasta conseguir ese efecto.

b) Sí, ya que si el proceso:  $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$  es espontáneo a cualquier temperatura, significa que  $\Delta G < 0$  en todo momento.

Para  $T = 0$  K, el término entrópico ( $T\Delta S$ ) se anula y, por tanto, el término entálpico,  $\Delta H$ , también debe ser negativo para que la reacción sea espontánea.

c) Sí, ya que en la ecuación de la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno:



como el número de moles en estado gaseoso de los reactivos y de los productos es el mismo, la variación de entropía durante el proceso debe ser casi nula ( $T\Delta S \approx 0$ ), por tanto la variación de la energía libre debe tener un valor similar a la variación de entalpía:  $\Delta G \approx \Delta H$ .

d) Sí, ya que, al acercarnos al cero absoluto, el valor de entropía tiende a cero y el valor del término  $T\Delta S$  también irá disminuyendo. Según eso, el factor más determinante será el entálpico; si  $\Delta H < 0$ , lo más habitual es que también  $\Delta G < 0$  y, por tanto, la reacción sería espontánea.

- d) Una reacción exotérmica en las proximidades del cero absoluto, ¿transcurrirá espontáneamente?
- e) ¿Por qué muchos procesos de disolución son endotérmicos y, sin embargo, espontáneos a temperatura ambiente?
- f) En una reacción en la que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , ¿cuándo estará en equilibrio la reacción?

e) Porque hay un incremento muy acusado de la entropía, ya que se pasa de una estructura ordenada del soluto a una desordenada en disolución. Por tanto, si  $\Delta S \gg 0$ , el aumento (en valor absoluto) del término entrópico  $T\Delta S$  compensa que el proceso sea endotérmico.

f) Para que la reacción esté en equilibrio se debe cumplir que  $\Delta G = 0$ ; es decir,  $\Delta H = T\Delta S$ .

Como el valor absoluto de  $\Delta H$  suele ser mayor que  $\Delta S$ , esa situación de igualdad se obtendrá cuando la temperatura sea elevada.

En una hipotética reacción  $2 A(g) \rightarrow A_2(g)$ , que es exotérmica:

- a) ¿Qué signo tendrá  $\Delta S$ ?
- b) ¿El proceso será espontáneo a temperaturas altas? ¿Y a temperaturas bajas?
- c) Si la reacción fuera endotérmica, ¿cuándo sería espontáneo el proceso?

En el proceso de descomposición térmica del carbonato cálcico:  $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ , se obtiene que  $\Delta H^\circ = 179 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S^\circ = 160 \text{ J/mol K}$ . Halla a partir de qué temperatura se producirá espontáneamente la descomposición térmica del carbonato cálcico.

Tenemos que:  $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

Se sabe que:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Si  $\Delta G = 0$  el proceso está en una situación de equilibrio, que se consigue para una temperatura de:

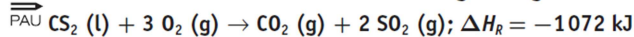
$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Utilizando los datos del enunciado:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{179 \text{ kJ/mol}}{0,160 \text{ kJ/mol K}} = 1119 \text{ K}$$

EJERCICIOS PROPUESTOS

**6.** El sulfuro de carbono reacciona con el oxígeno según:

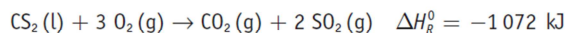


- a) Calcula la entalpía de formación del  $\text{CS}_2$ .  
 b) Halla el volumen de  $\text{SO}_2$  emitido a la atmósfera, a 1 atm y 25 °C, cuando se ha liberado una energía de 6000 kJ.

Datos (en kJ/mol):

$$\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5; \Delta H_f^\circ \text{SO}_2(\text{g}) = -296,4$$

a) La ecuación de la reacción es:



Utilizando:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$-1072 = [(-393,5) + 2 \cdot (-296,4)] - [(\Delta H_f^\circ(\text{CS}_2) + 0)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{CS}_2) = -85,7 \text{ kJ/mol}$$

b) 
$$\frac{6000 \text{ kJ} \cdot 2 \text{ mol SO}_2}{1072 \text{ kJ}} = 11,2 \text{ mol SO}_2$$

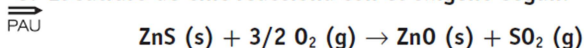
se liberan a la atmósfera.

A partir de  $pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p}$ ;

$$V = \frac{11,2 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

$V = 273 \text{ L}$  de  $\text{SO}_2$  se desprenden.

**8.** El sulfuro de cinc reacciona con el oxígeno según:



Halla la energía que se desprende cuando reaccionan 17,6 g de sulfuro de cinc en condiciones estándar.

Datos (en kJ/mol):  $\Delta H_f^\circ \text{ZnS}(\text{s}) = -184,1$ ;  
 $\Delta H_f^\circ \text{SO}_2(\text{g}) = -70,9$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{ZnO}(\text{s}) = -349,3$

A partir de la ecuación:  $\text{ZnS}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$  como:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^\circ = [(-70,9) + (-349,3)] - [(184,1) + 0] \rightarrow$$

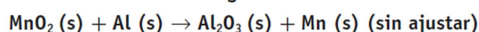
$$\rightarrow \Delta H_R^\circ = -236,1 \text{ kJ/mol ZnS}$$

Como:

$$M \cdot \text{mol}(\text{ZnS}) = 97,4 \text{ g/mol} \rightarrow$$

$$\rightarrow 17,6 \text{ g ZnS} \cdot \frac{-236,1 \text{ kJ}}{97,4 \text{ g ZnS}} = -42,7 \text{ kJ se desprenden}$$

**13.** El dióxido de manganeso se reduce a manganeso metal reaccionando con el aluminio según:

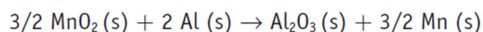


a) Halla la entalpía de esa reacción sabiendo que las entalpías de formación valen:

$$\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{MnO}_2) = -520 \text{ kJ/mol}$$

a) La reacción que tiene lugar se expresa como:



A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

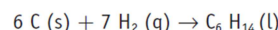
tendremos:

$$\Delta H_R^\circ = [(-1676)] - [3/2 \cdot (-520)] \rightarrow \Delta H_R^\circ = -896 \text{ kJ}$$

**18.** Sabiendo que las entalpías estándar de combustión del hexano (l), del carbono (s) y del hidrógeno (g) son, respectivamente:  $-4192$ ;  $-393,5$ ; y  $-285,8$  kJ/mol, halla:

- a) La entalpía de formación del hexano líquido en esas condiciones.  
 b) Los gramos de carbono consumidos en la formación del hexano cuando se han intercambiado 50 kJ.

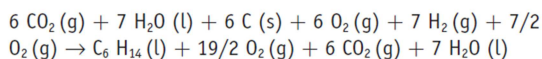
a) La ecuación de formación del hexano a partir de sus elementos en condiciones estándar es:



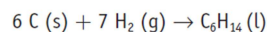
Las ecuaciones que se indican en el enunciado son:

- (1)  $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) + 19/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1^\circ = -4192 \text{ kJ/mol}$   
 (2)  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$   
 (3)  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_3^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$

Invirtiendo la ecuación (1), multiplicando la ecuación (2) por seis, multiplicando la ecuación (3) por siete, y sumando todas ellas, se obtiene:



Que, simplificando, equivale a:



Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_R^\circ = (-\Delta H_1^\circ) + 6\Delta H_2^\circ + 7\Delta H_3^\circ$$

$$\Delta H_R^\circ = 4192 + 6 \cdot (-393,5) + 7 \cdot (-285,8) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^\circ = -170 \text{ kJ/mol}$$

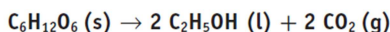
Es decir, la entalpía de formación del hexano (l) es:

$$\Delta H_f^\circ = -170 \text{ kJ/mol}$$

b) 
$$-50 \text{ kJ} \cdot \frac{6 \text{ moles}}{-170 \text{ kJ}} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 21,2 \text{ g de C}$$

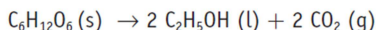


**19. Calcula la variación entálpica de la fermentación de la glucosa según:**

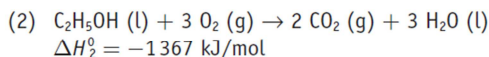
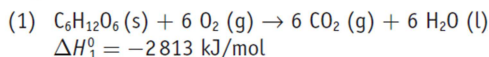


si las entalpías de combustión de la glucosa y del etanol son  $-2813$  y  $-1367$  kJ/mol, respectivamente.

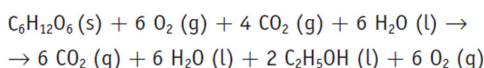
La ecuación de la fermentación de la glucosa es:



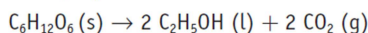
Las ecuaciones de combustión de la glucosa y del etanol son respectivamente:



La ecuación inicial se puede obtener manteniendo la ecuación (1) e invirtiendo la ecuación (2) multiplicada por dos. Se obtendría entonces:



Que, simplificando, equivale a:

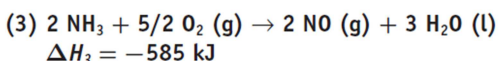
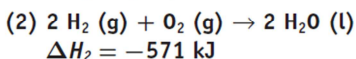
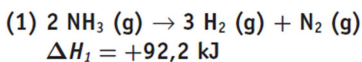


Aplicando la ley de Hess, tendremos que:

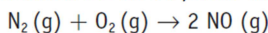
$$\Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 + 2(-\Delta H_2^0) \rightarrow \Delta H_R^0 = (-2813) + 2 \cdot (1367) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -79 \text{ kJ/mol glucosa}$$

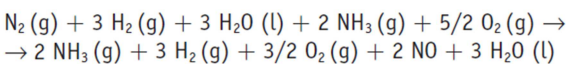
**21. Calcula la entalpía de formación del monóxido de nitrógeno a partir de las siguientes ecuaciones:**



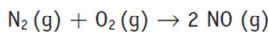
La ecuación de formación del NO se puede expresar según:



A partir de las ecuaciones que nos indica el enunciado, esa ecuación se puede obtener cambiando la ecuación (1) de sentido, cambiando la ecuación (2) de sentido y multiplicándola por 3/2 (para ajustar los oxígenos) y sumando la ecuación (3). Quedaría:



Simplificando:



Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_R^0 = (-\Delta H_1^0) + 3/2 \cdot (-\Delta H_2^0) + (\Delta H_3^0)$$

$$\Delta H_R^0 = (-92,2) + 3/2 \cdot (571) + (-585) \rightarrow$$

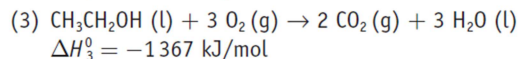
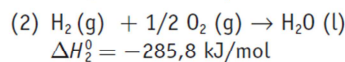
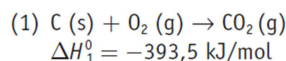
$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -179,3 \text{ kJ}$$

Ese valor está referido a 2 moles de NO; por tanto:

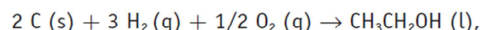
$$\Delta H_f^0 = \frac{-179,3 \text{ kJ}}{2 \text{ moles}} = +89,7 \text{ kJ/mol}$$

**20. En condiciones estándar, los calores de combustión del carbono (s), el hidrógeno (g) y el etanol (l) son, respectivamente:  $-393,5$ ;  $-285,8$ ; y  $-1367$  kJ/mol. Halla la entalpía de formación del etanol.**

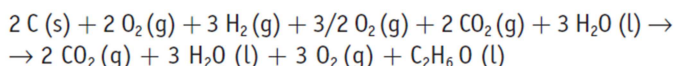
Las ecuaciones de combustión que nos indican:



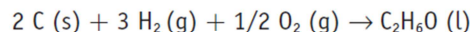
La ecuación de formación del etanol es:



que equivale a la ecuación (1) multiplicada por dos, más la ecuación (2) multiplicada por tres, más la ecuación (3) en sentido inverso. Quedaría:



Simplificando, se obtiene:



Utilizando la ley de Hess:

$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot \Delta H_1^0 + 3 \cdot \Delta H_2^0 + (-\Delta H_3^0)$$

$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) + (+1367) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -277,4 \text{ kJ}$$

Es decir, la entalpía de formación del etanol (l) es:

$$\Delta H_f^0 = -277,4 \text{ kJ/mol}$$

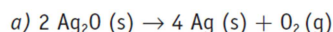
**25. Dada la reacción:  $2 \text{Ag}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow 4 \text{Ag} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$ .**

a) ¿Cuál es el valor de  $\Delta H_R^0$ ? Especifica si es una reacción exotérmica o endotérmica.

b) Calcula el calor que se transfiere en el proceso cuando se descompone 1 g de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

c) Razona cuál será el signo de  $\Delta S$  de la reacción.

Datos:  $\Delta H_f^0, \text{Ag}_2\text{O} (\text{s}) = -30,6 \text{ kJ/mol}$ .



A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

y con los datos del enunciado:

$$\Delta H_R^0 = [(0)] - [2 \cdot (-30,6)] \rightarrow \Delta H_R^0 = 61,2 \text{ kJ}$$

(endotérmica)

$$b) 1 \text{ g Ag}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{231,8 \text{ g}} \cdot \frac{61,2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = 0,132 \text{ kJ/g}$$

c) Previsiblemente,  $\Delta S_R^0 > 0$ , ya que se forma una sustancia gaseosa como producto de la reacción y no había gases en los reactivos.

27. Dada la reacción:  $\text{N}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g})$ , siendo  $\Delta H_f^\circ = 43 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S_f^\circ = 80 \text{ J/mol K}$ :

a) Justifica el signo positivo de la variación de entropía.

b) ¿Será espontánea a 25 °C? ¿A qué temperatura estará en equilibrio?

a) La entropía del sistema aumenta porque en los productos hay 1,5 moles de sustancias gaseosas, y en los reactivos solamente 1 mol.

b) Será espontánea cuando sea negativa la variación de la energía de Gibbs. En este caso:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \rightarrow \Delta G^\circ = 43 \text{ kJ} - (298 \cdot 0,080) \text{ kJ}; \Delta G^\circ = 19,2 \text{ kJ}$$

Como  $\Delta G^\circ > 0$  a 25 °C, la reacción no será espontánea.

Estará en equilibrio cuando  $\Delta G^\circ = 0$ ; eso se consigue si  $\Delta H^\circ = T \Delta S^\circ$ , de donde:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}; T = \frac{43 \text{ kJ}}{0,080 \text{ kJ/mol}}; T = 537,5 \text{ K}$$

28. Para una hipotética reacción  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  en la que  $\Delta H^\circ = -81 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S^\circ = -180 \text{ J/mol K}$ . ¿En qué intervalo de temperatura será espontánea?

Sabemos que  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ ,  $\Delta H^\circ = -81 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S^\circ = 180 \text{ J/mol/K}$

La reacción estará en equilibrio cuando  $\Delta G^\circ = 0$ , y por tanto:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}; T = \frac{-81 \text{ kJ}}{0,180 \text{ kJ/K}}; T = 450 \text{ K}$$

Como  $\Delta H^\circ < 0$  y  $\Delta S^\circ < 0$ , el término entálpico favorece la espontaneidad y el término entrópico no; para que  $\Delta G^\circ < 0$ , el producto  $T \cdot \Delta S$  debe ser menor en valor absoluto que  $\Delta H$ , y eso se consigue para temperaturas inferiores a 450 K. Es decir, para cualquier temperatura inferior a 450 K el proceso será espontáneo.

29. Para la vaporización del agua:  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$  se sabe que:  $\Delta H = 44,3 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S = 119 \text{ J/mol K}$ . Determina la espontaneidad, o no, de dicho proceso a las temperaturas de 50, 100 y 200 °C.

La ecuación de la vaporización del agua es:  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

A partir de la ecuación de Gibbs:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$  y utilizando los datos del enunciado:

a) Para 50 °C →

$$\rightarrow \Delta G^\circ = (44,3) \text{ kJ/mol} - 323 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/mol K} \rightarrow \rightarrow \Delta G^\circ = 5,9 \text{ kJ} \text{ (no espontáneo)}$$

b) Para 100 °C →

$$\rightarrow \Delta G^\circ = (44,3) \text{ kJ/mol} - 373 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/mol K} \rightarrow \rightarrow \Delta G^\circ = 0 \text{ kJ} \rightarrow \text{(en equilibrio)}$$

c) Para 200 °C →

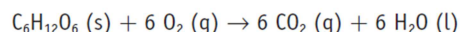
$$\rightarrow \Delta G^\circ = (44,3) \text{ kJ/mol} - 473 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/mol K} \rightarrow \rightarrow \Delta G^\circ = -12 \text{ kJ} \rightarrow \text{(espontáneo)}$$

30. Determina la variación de energía libre de Gibbs en la combustión de la glucosa a 25 °C.

Datos:  $\Delta G_f^\circ (\text{kJ/mol})$ :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s})$ : -911;  $\text{O}_2 (\text{g})$ : 0,0;

$\text{CO}_2 (\text{g})$ : -394,4;  $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ : -237,2.

La combustión de la glucosa transcurre según:



Como la energía libre de Gibbs es una función de estado, la variación que sufre en una reacción depende únicamente de sus valores inicial y final; es decir:

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reactivos})$$

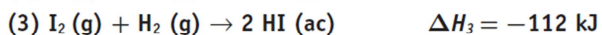
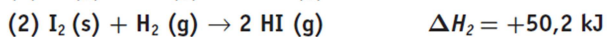
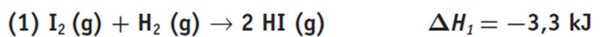
Utilizando los datos del enunciado:

$$\Delta G_R^\circ = [6 \cdot (-394,4) + 6 \cdot (-237,2)] - [(-911)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta G_R^\circ = -2879 \text{ kJ/mol}$$

Lo que nos indica que es un proceso espontáneo a temperatura ambiente.

40. Dadas las siguientes reacciones, calcula:

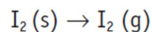


a) El calor latente de sublimación del yodo.

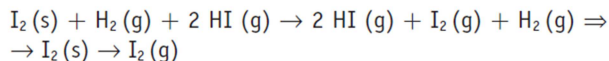
b) La entalpía de disolución del HI (g).

c) La energía necesaria para disociar en sus componentes el yoduro de hidrógeno encerrado en un matraz de 2 litros a 25 °C y 900 mmHg.

a) La ecuación de sublimación del yodo es:



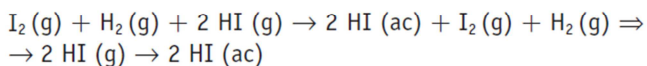
Esa ecuación equivale a la suma de la ecuación (2) más la inversa de la ecuación (1):



$$\Delta H_{R1}^0 = -\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0; \Delta H_{R1}^0 = -(-3,3) \text{ kJ} + 50,2 \text{ kJ};$$

$$\Delta H_{R1}^0 = 53,6 \text{ kJ}$$

b) La ecuación de disolución del HI:  $\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{HI}(\text{ac})$  se puede obtener sumando a la ecuación (3) la inversa de la ecuación (1); quedaría:



$$\Delta H_{R2}^0 = -\Delta H_1^0 + \Delta H_3^0; \Delta H_{R2}^0 = -(-3,3) \text{ kJ} + (-112) \text{ kJ};$$

$$\Delta H_{R2}^0 = -108,7 \text{ kJ para dos moles. Por tanto:}$$

$$\Delta H_{R2}^0 = -54,4 \text{ kJ/mol.}$$

c) Los moles de HI (g) que se disocian son:

$$\rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{(900 / 760) \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} =$$

$$= 0,097 \text{ moles HI.}$$

$$\text{A partir de la ecuación (1): } 0,097 \text{ mol} \cdot \frac{3,3 \text{ kJ}}{2 \text{ mol HI}} = 0,16 \text{ kJ}$$

42. Calcula la variación de entalpía estándar de la hidrogenación del etino a etano:

a) A partir de las energías de enlace.

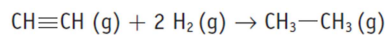
b) A partir de las entalpías de formación.

Energías de enlace (kJ/mol): C—H = 415;

H—H = 436; C—C = 350; C≡C = 825

$\Delta H_f^0$  (kJ/mol): etino = 227; etano = -85

a) La ecuación de hidrogenación se puede expresar como:



A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^0 = [(-85)] - [(227)] \rightarrow \Delta H_R^0 = -312 \text{ kJ/mol}$$

b) Si tenemos en cuenta los enlaces rotos y formados, vemos que se rompe un enlace C≡C y dos enlaces H—H, y se forman cuatro enlaces C—H y un enlace C—C. Según eso:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H^0(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^0(\text{enlaces formados})$$

$$\Delta H_R^0 = [(825) + 2 \cdot (436)] - [4 \cdot (415) + (350)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -313 \text{ kJ/mol}$$