

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

TERMOQUÍMICA

Indique, justificadamente, cuál de las siguientes especies químicas presentaría una entalpía normal de formación nula:

- Hidrógeno molecular.
- Hidrógeno atómico.
- Oxígeno molecular.
- Ozono.
- Zinc metálico.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1996)

### SOLUCIÓN.-

Por convenio se consideran nulas las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar: 1 atm y 25°C = 298K.

Según lo anterior, presentan entalpía estándar de formación nula las siguientes especies:

- Hidrógeno molecular:  $H_2(g)$
- Oxígeno molecular :  $O_2(g)$
- Zinc metálico :  $Zn(s)$  .

### RESULTADO

Insistimos en que se trata de entalpías de formación nulas de elementos en condiciones estándar, que es una situación distinta de condiciones normales - 1 atm y 0°C = 273K -.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

TERMOQUÍMICA

Considere la combustión de carbón, hidrógeno y metanol.

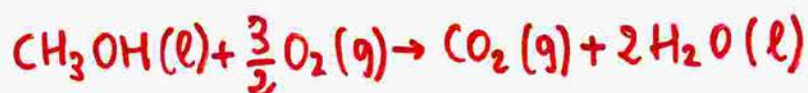
- Ajuste las reacciones de combustión de cada sustancia.
- Indique cuáles de los reactivos o productos tienen entalpía de formación nula.
- Escriba las expresiones para calcular las entalpías de combustión a partir de las entalpías de formación que considere necesarias.
- Indique cómo calcular la entalpía de formación del metanol a partir únicamente de las entalpías de combustión.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2006)

### SOLUCIÓN:-

Ajuntando cada ecuación química de modo que tengamos **un mol** del correspondiente reactivo, ya que los valores de las magnitudes termodinámicas suelen referirse a un mol de dicho reactivo inicial en cuestión, tenemos, expresando cada sustancia en la fase estable en condiciones estándar: 1 atm y  $25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$ :

- **Combustión - completa - del carbón:**  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- **Combustión del hidrógeno:**  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- **Combustión del metanol:**



**RESULTADO**

Por convenio se consideran nulas las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar, es decir:

Los reactivos o productos de los citados antes que tienen entalpía estándar de formación nula son:

- |               |          |           |
|---------------|----------|-----------|
| • carbono :   | $C(s)$   |           |
| • hidrógeno : | $H_2(g)$ | RESULTADO |
| • oxígeno :   | $O_2(g)$ |           |

Teniendo en cuenta que la entalpía es una de las funciones de estado: su variación tan solo depende de los estados final e inicial, pero no de cuáles hayan podido ser los procesos seguidos, la variación de entalpía, en condiciones estándar, puede calcularse así:

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

Recordando del punto anterior cuáles de esas entalpías de formación son nulas, tenemos:

- Combustión - completa - del carbón:

$$\Delta H_c^\circ C(s) = \Delta H_f^\circ CO_2(g)$$

- Combustión del hidrógeno:

$$\Delta H_c^\circ H_2(g) = \Delta H_f^\circ H_2O(l)$$

- Combustión del metanol:

$$\Delta H_c^\circ CH_3OH(l) = \Delta H_f^\circ CO_2(g) + 2\Delta H_f^\circ H_2O(l) - \Delta H_f^\circ CH_3OH(l)$$

RESULTADO

Finalmente, si en la última de las expresiones anteriores despejamos la entalpía de formación estandar del metanol, tenemos:

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

$$- \Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l)) = \Delta H_c^\circ(\text{C}(s)) + 2 \Delta H_c^\circ(\text{H}_2(g)) - \Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l))$$

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

TERMOQUÍMICA

Considere la combustión de tres sustancias carbón, hidrógeno molecular y etanol.

- Ajuste las correspondientes reacciones de combustión.
- Indique cuáles de los reactivos o productos de las mismas tienen entalpía de formación nula.
- Escriba las expresiones para calcular las entalpías de combustión a partir de las entalpías de formación.
- Escriba la expresión de la entalpía de formación del etanol en función únicamente de las entalpías de combustión de las reacciones del apartado a).

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2010)

### SOLUCIÓN.-

Ajustando cada ecuación química de modo que tengamos **un mol** del correspondiente reactivo, ya que los valores de las magnitudes termodinámicas suelen referirse a un mol de dicho reactivo inicial en cuestión, y expresando cada sustancia en la fase estable en condiciones estándar : 1 atm y  $25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$ , tenemos:

- **Combustión -completa- del carbón :**  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- **Combustión del hidrógeno :**  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- **Combustión del etanol :**  

$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

**RESULTADO**

Por convenio se consideran nulas las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar, es decir:

Los reactivos o productos de los citados antes que tienen entalpía estándar de formación nula son:

- carbono:  $C(s)$
- hidrógeno:  $H_2(g)$
- oxígeno:  $O_2(g)$

RESULTADO

Teniendo en cuenta que la entalpía es una de las funciones de estado: su variación tan solo depende de los estados final e inicial, pero no de cuáles hayan podido ser los procesos seguidos, la variación de entalpía, en condiciones estándar, puede calcularse así:

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

Recordando del punto anterior cuáles de esas entalpías de formación son nulas, tenemos:

- Combustión -completa- del carbono:

$$\Delta H_c^\circ C(s) = \Delta H_f^\circ CO_2(g)$$

- Combustión del hidrógeno:

$$\Delta H_c^\circ H_2(g) = \Delta H_f^\circ H_2O(l)$$

- Combustión del etanol:

$$\Delta H_c^\circ CH_3-CH_2OH(l) = 2\Delta H_f^\circ CO_2(g) + 3\Delta H_f^\circ H_2O(l) - \Delta H_f^\circ CH_3-CH_2OH(l)$$

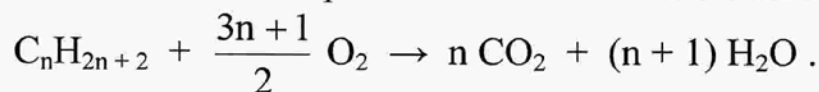
RESULTADO

Finalmente, si en la última de las expresiones anteriores despejamos la **entalpía de formación estándar del etanol**, tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}(\ell) &= \\ &= 2\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 3\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\ell) - \Delta H_c^\circ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}(\ell) = \\ &= 2\Delta H_c^\circ \text{C}(\text{s}) + 3\Delta H_c^\circ \text{H}_2(\text{g}) - \Delta H_c^\circ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}(\ell)\end{aligned}$$

RESULTADO

La reacción de combustión completa de un hidrocarburo saturado es:



Justifique las siguientes afirmaciones:

- Si todos los hidrocarburos tuviesen igual valor de entalpía de formación, se desprendería mayor cantidad de energía cuanto mayor fuera el valor de  $n$ .
- El valor de la entalpía de reacción no cambia si la combustión se hace con aire en lugar de oxígeno.
- Cuando la combustión no es completa se obtiene CO y la energía que se desprende es menor.
- El estado de agregación del  $\text{H}_2\text{O}$  afecta al valor de la energía desprendida, siendo mayor cuando se obtiene en estado líquido.

Datos:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):  $\text{CO}_2 = -393$  ;  $\text{CO} = -110$

$\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) = -285$  ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{vap}) = -241$ .

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2009)

### SOLUCIÓN.-

Al ser la entalpía una de las funciones de estado -su variación tan solo depende de los estados final e inicial, pero no de cuál ha sido el proceso entre ellos- podemos expresar la variación de entalpía correspondiente a la combustión del hidrocarburo en función de las entalpías de formación de productos y reactivos, del siguiente modo:

$$\Delta H_c^\circ = n\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + (n+1)\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) - \frac{3n+1}{2}\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)$$

Recordando que se consideran nulas las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar, tenemos:



$$\Delta H_c^\circ = n\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + (n+1)\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} - \Delta H_f^\circ \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$$

y de aquí comprobamos que:

- A mayor valor de  $n$  -supuesto  $\Delta H_f^\circ \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  independiente de  $n$ -  $|\Delta H_c^\circ|$  es mayor, y se desprende más energía -al tratarse de energía desprendida  $\Delta H_c^\circ$  es negativa-.
- En la expresión de  $\Delta H_c^\circ$  no aparece  $\Delta H_f^\circ \text{O}_2$  -que es nula-.
- Cuando la combustión es incompleta se desprende CO en lugar de  $\text{CO}_2$ , y dado que  $|\Delta H_f^\circ \text{CO}| < |\Delta H_f^\circ \text{CO}_2|$  se desprende menos energía.
- Al ser diferentes las entalpías estándar de formación del agua en fase líquida y en fase vapor el estado de agregación del agua afecta al valor de  $\Delta H_c^\circ$ .

Recordemos que:

$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{vap}) - \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) = \text{calor de vaporización del agua líquida}$$

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

TERMOQUÍMICA

- Defina la magnitud denominada *entalpía de enlace*.
- ¿Cuál es la unidad internacional en que se mide la entalpía de enlace?.
- ¿Cómo se puede calcular la entalpía de una reacción determinada si disponemos de una tabla de valores de las entalpías de enlace?.
- ¿Cómo se explica que la entalpía del enlace C=C no alcance el doble del valor de la entalpía del enlace C-C?.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2000)

SOLUCIÓN.-

Entalpía de enlace es el flujo de energía-calor- asociado a la ruptura o formación de un mol de enlaces, en fase gaseosa y a presión constante.

La ruptura de enlaces supone aporte de energía: energía positiva, proceso endotérmico:  $\Delta H > 0$ .

La formación de enlaces supone desprendimiento de energía: energía negativa, proceso exotérmico:  $\Delta H < 0$ .

En el Sistema Internacional de Unidades la entalpía de enlace se mide en:  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Sin embargo, habitualmente suele expresarse en:  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Puesto que toda reacción química implica la ruptura de enlaces - en los reactivos iniciales - y la posterior formación de nuevos enlaces - en los productos finales - el balance energético de la reacción, a presión constante, puede calcularse

del siguiente modo:

$$\Delta H_R = \sum |\Delta H_{\text{enlaces rotos}}| - \sum |\Delta H_{\text{enlaces formados}}|.$$

En el enlace sencillo entre dos átomos de carbono hay un solapamiento frontal entre dos orbitales híbridos  $sp^3$ , cada uno de cada átomo, originándose un **enlace  $\sigma$**  entre los dos.

Sin embargo, en el enlace doble entre dos átomos de carbono hay **un enlace  $\sigma$**  - por solapamiento frontal entre dos orbitales híbridos  $sp^2$ , cada uno de cada átomo; y, además, **un enlace  $\pi$**  - por solapamiento lateral entre los orbitales p de cada átomo que no intervienen en la hibridación-. Al ser este enlace  $\pi$  **más débil** que el enlace  $\sigma$ , se entiende que:



pero  $|H-C=C| < 2|H-C-C|$ .

Concretamente:

$$|H-C-C| = 347 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{valores promedio})$$

$$|H-C=C| = 613 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad .$$

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

TERMOQUÍMICA

- a) Las energías de los enlaces  $\text{C-C}$ ,  $\text{C=C}$  y  $\text{C}\equiv\text{C}$  son, respectivamente:  $347,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $611,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $833,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Justifique el por qué de estas diferencias.
- b) Si la energía libre de Gibbs de formación del carbono (grafito) es nula y la del carbono (diamante) vale  $2,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 1 atm y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  justifique si puede convertirse el grafito en diamante en esas condiciones.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1998)

SOLUCIÓN.-

En el enlace sencillo entre dos átomos de carbono hay un solapamiento frontal entre dos orbitales híbridos  $sp^3$ , cada uno de cada átomo, originándose un **enlace  $\sigma$**  entre los dos.

En el enlace doble entre dos átomos de carbono hay un **enlace  $\sigma$**  - por solapamiento frontal entre dos orbitales híbridos  $sp^2$ , cada uno de cada átomo - y, además, un **enlace  $\pi$**  - por solapamiento lateral entre los orbitales p de cada átomo que no intervienen en la hibridación -. Al ser este enlace  $\pi$  **más débil** que el enlace  $\sigma$ , se entiende que:

$|E_{\text{C}=\text{C}}| > |E_{\text{C}-\text{C}}|$  (dos enlaces en lugar de uno)  
pero  $|E_{\text{C}=\text{C}}| < 2|E_{\text{C}-\text{C}}|$ .                      RESULTADO

Situación análoga se da en el triple enlace entre dos átomos de carbono. Ahora tenemos un **enlace  $\sigma$**  - por solapamiento frontal entre dos orbitales híbridos  $sp$ , cada uno de cada átomo -

y, además, **dos enlaces  $\pi$**  - por sola pamiento lateral entre un orbital p de cada átomo que no interviene en la hibridación, en cada uno de los dos enlaces  $\pi$ -. Recordando de nuevo la mayor debilidad del enlace  $\pi$ , entendemos que:

$$\begin{aligned} &|E_{C\equiv C}| > |E_{C=C}| \text{ (tres enlaces en lugar de dos)} \\ \text{pero } &|E_{C\equiv C}| < 3|E_{C-C}| \text{ y también} \\ &|E_{C\equiv C}| < (|E_{C-C}| + |E_{C=C}|) \quad \text{RESULTADO} \end{aligned}$$

La **energía libre de Gibbs** es una de las **funciones de estado**: su variación tan solo depende de los estados final e inicial, pero no de cuáles hayan podido ser los procesos seguidos; por ello la variación de energía libre de Gibbs, en condiciones estándar (las dadas en el enunciado) de una reacción puede calcularse así:

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

En nuestro caso, el proceso sería:



y la variación de energía libre de Gibbs vale:

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ \text{ diamante} - \Delta G_f^\circ \text{ grafito} = 2,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Al ser  $\Delta G_R^\circ > 0$  la **conversión de grafito en diamante** es un proceso **no espontáneo en condiciones estándar** : RESULTADO  
(En efecto, se necesitan temperaturas y, sobre todo, presiones muy elevadas.)

Justifique cuáles de los procesos siguientes serán siempre espontáneos, cuáles no lo serán nunca y en cuáles dependerá de la temperatura:

- Proceso con  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ .
- Proceso con  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ .
- Proceso con  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ .
- Proceso con  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ .

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2001)

### SOLUCIÓN.-

Si, como es habitual, un proceso transcurre a presión y temperatura constantes, su **variación de energía libre de Gibbs** vale:

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

y para que ese proceso sea **espontáneo** esta variación de energía libre de Gibbs ha de ser **negativa**.

Puesto que la temperatura siempre es positiva, al estar expresada en grados Kelvin, tenemos:

- Proceso con  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$  (exotérmico con aumento del desorden):

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{-} - \frac{T\Delta S}{++} < 0 \quad \text{siempre espontáneo.}$$

- Proceso con  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$  (endotérmico con disminución del desorden):

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{+} - \frac{T\Delta S}{+-} > 0 \quad \text{siempre (nunca espontáneo).}$$

c) Proceso con  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$  (exotérmico con disminución del desorden):

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{-} - T \frac{\Delta S}{-} < 0$$

Para que se cumpla la expresión anterior es necesario que:

$$\Delta H < T\Delta S; |\Delta H| > |T\Delta S|; |\Delta H| > T|\Delta S|; T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

d) Proceso con  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$  (endotérmico con aumento del desorden):

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{+} - T \frac{\Delta S}{++} < 0$$

Para que se cumpla la expresión anterior es necesario que:

$$T\Delta S > \Delta H; T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Resumiendo:

| Proceso    | $\Delta H$ | $\Delta S$ | Espontáneo a:   |
|------------|------------|------------|---|
| a)         | -          | +          | cualquier temperatura                                 |
| b)         | +          | -          | ninguna temperatura                                   |
| c)         | -          | -          | temperatura baja: $T < \frac{ \Delta H }{ \Delta S }$ |
| d)         | +          | +          | temperatura alta: $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$     |
| RESULTADOS |            |            |   |

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

TERMOQUÍMICA

De las siguientes reacciones, cada una de ellas a 1 atm de presión:

|  | $\Delta H$ (kJ) | $\Delta S$ (kJ/K)       |
|--|-----------------|-------------------------|
| $\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2 (\text{s}) \rightarrow \text{HI} (\text{g})$ | 25,94           | $34,63 \times 10^{-2}$  |
| $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$                                   | -58,16          | $-73,77 \times 10^{-2}$ |
| $\text{S} (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{S} (\text{g})$                  | -16,73          | $+18,19 \times 10^{-2}$ |

Razonar:

- Las que son espontáneas a todas las temperaturas.
- Las que son espontáneas a bajas temperaturas y no espontáneas a altas temperaturas.
- Las que son espontáneas a altas temperaturas y no espontáneas a bajas temperaturas.

*(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1997)*SOLUCIÓN.-

Si, como es habitual, un proceso transcurre a presión y temperatura constantes, su **variación de energía libre de Gibbs** vale:

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

y para que ese proceso sea **espontáneo** esta variación de energía libre de Gibbs ha de ser **negativa**.

Según esto, para que una reacción sea **espontánea a cualquier temperatura** deberá cumplirse:

$$\Delta H < 0 \quad \text{y} \quad \Delta S > 0$$

es decir, ser un proceso exotérmico con aumento del desorden. En este caso, efectivamente:



$$\Delta G = \frac{\Delta H}{-} - \frac{T\Delta S}{++} < 0$$

Por otra parte, para que una reacción únicamente sea espontánea a bajas temperaturas será necesario que:

$$\Delta H < 0 \text{ y } \Delta S < 0$$

es decir, tratarse de un proceso exotérmico con disminución del desorden. En este caso, tenemos:

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{-} - \frac{T\Delta S}{+-} < 0 \text{ solo si:}$$

$$\Delta H < T\Delta S; |\Delta H| > |T\Delta S|; |\Delta H| > T|\Delta S|; T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

Finalmente, para que una reacción únicamente sea espontánea a altas temperaturas se precisará:

$$\Delta H > 0 \text{ y } \Delta S > 0$$

es decir, deberá tratarse de un proceso endotérmico con aumento del desorden, ya que entonces:

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{+} - \frac{T\Delta S}{++} < 0 \text{ solo si:}$$

$$T\Delta S > \Delta H \text{ y } T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

| RESULTADOS  |  |
|---|--|
| Proceso   | Espontáneo a:  |
| $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \rightarrow HI(g)$ | Alta temperatura<br>$T > \frac{25,94}{34,63 \times 10^{-2}} = 74,91 \text{ K}$ |
| $2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$                          | Baja temperatura<br>$T < \frac{58,16}{73,77 \times 10^{-2}} = 78,84 \text{ K}$ |
| $S(s) + H_2(g) \rightarrow H_2S(g)$                       | Cualquier temperatura  |

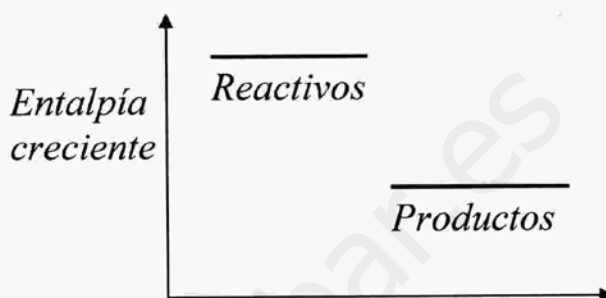
QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

TERMOQUÍMICA

En una reacción química del tipo:  $3 A (g) \rightarrow A_3 (g)$  disminuye el desorden del sistema.

El diagrama entálpico del proceso se representa en el esquema.

- a) ¿Qué signo tiene la variación de entropía de la reacción?
- b) Indique razonadamente si este proceso puede ser espontáneo a temperaturas altas o bajas.
- c) ¿Qué signo debería tener  $\Delta H$  de la reacción para que ésta no fuera espontánea a ninguna temperatura?



(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2007)

### SOLUCIÓN.-

Por cada tres moles gaseosas del reactivo inicial A se pasa a un mol del producto  $A_3$ , también en estado gaseoso. Al **disminuir el número de moles gaseosos** disminuye el desorden del sistema, lo que provoca que:

La **variación de entropía es negativa**:  $\Delta S_R < 0$   
**RESULTADO**

ya que a menor desorden, menor entropía.

En el diagrama entalpía-coordenada de reacción dado vemos que este proceso es **exotérmico**, pues:

$$\Delta H_R = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} < 0$$

Si el proceso transcurre a presión y temperatura constantes -situación habitual- la **variación de energía libre de Gibbs** vale:

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

y para que la reacción sea **espontánea** esta variación de energía libre de Gibbs ha de ser **negativa**.

En nuestro caso:

$$\Delta G_R = \underbrace{\Delta H_R}_{-} - T \underbrace{\Delta S_R}_{-} < 0$$

Para que se cumpla la expresión anterior es necesario que:

$$\Delta H_R < T\Delta S_R; |\Delta H_R| > |T\Delta S_R|; |\Delta H_R| > T|\Delta S_R|; \text{ luego:}$$

La reacción será espontánea para temperaturas bajas, en concreto para:  $T < \frac{|\Delta H_R|}{|\Delta S_R|}$  : RESULTADO

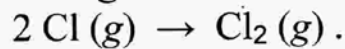
Si el proceso fuera endotérmico:  $\Delta H_R > 0$ , no sería espontáneo, con independencia de la temperatura.

RESULTADO

En efecto, tendríamos en este caso (a p y T constantes):

$$\Delta G_R = \underbrace{\Delta H_R}_{+} - T \underbrace{\Delta S_R}_{-} > 0 \Rightarrow \text{reacción no espontánea.}$$

Considere la reacción química siguiente:



Conteste de forma razonada:

- ¿Qué signo tiene la variación de entalpía de dicha reacción?
- ¿Qué signo tiene la variación de entropía de esta reacción?
- ¿La reacción será espontánea a temperaturas altas o bajas?
- ¿Cuánto vale  $\Delta H$  de la reacción, si la energía de enlace Cl-Cl es  $243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2008)

### SOLUCIÓN.-

Toda reacción química implica la ruptura de enlaces -en los reactivos iniciales-, para lo cual hay que dar energía:  $|E_{\text{enlaces rotos}}|$  -positiva, proceso endotérmico- y la posterior formación de nuevos enlaces -en los productos finales, desprendiéndose ahora energía:  $E_{\text{enlaces formados}}$  (negativa, proceso exotérmico)-. El balance energético de la reacción, a presión constante, será entonces:

$$\Delta H_R = \sum |E_{\text{enlaces rotos}}| - \sum |E_{\text{enlaces formados}}| .$$

En nuestro caso:

$$E_{\text{enlaces rotos}} = 0 \text{ (no se rompen enlaces)}$$

$$E_{\text{enlaces formados}} = -243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (se forma un enlace)} \\ \text{cl-cl}$$

$$\Delta H_R = 0 - 243 = -243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -2,43 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

proceso exotérmico

RESULTADO

Por cada dos moles gaseosos de Cl se pasa a un mol de  $\text{Cl}_2$ , también en estado gaseoso. Al **disminuir el número de moles gaseosos** disminuye el desorden del sistema, lo que provoca que:

**La variación de entropía es negativa:  $\Delta S_R < 0$  : RESULTADO**

ya que a menor desorden, menor entropía.

Si, como es habitual, la reacción transcurre a presión y temperatura constantes la **variación de energía libre de Gibbs** vale:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R$$

y para que dicha reacción sea **espontánea** esta variación de energía libre de Gibbs ha de ser **negativa**.

En nuestro caso:

$$\Delta G_R = \underbrace{\Delta H_R}_{-} - \underbrace{T \Delta S_R}_{+} < 0$$

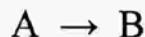
Para que se cumpla la expresión anterior es necesario que:

$$\Delta H_R < T \Delta S_R; |\Delta H_R| > |T \Delta S_R|; |\Delta H_R| > T |\Delta S_R|; \text{ luego:}$$

**La reacción será espontánea para temperaturas bajas, en concreto para:  $T < \frac{|\Delta H_R|}{|\Delta S_R|}$  .**

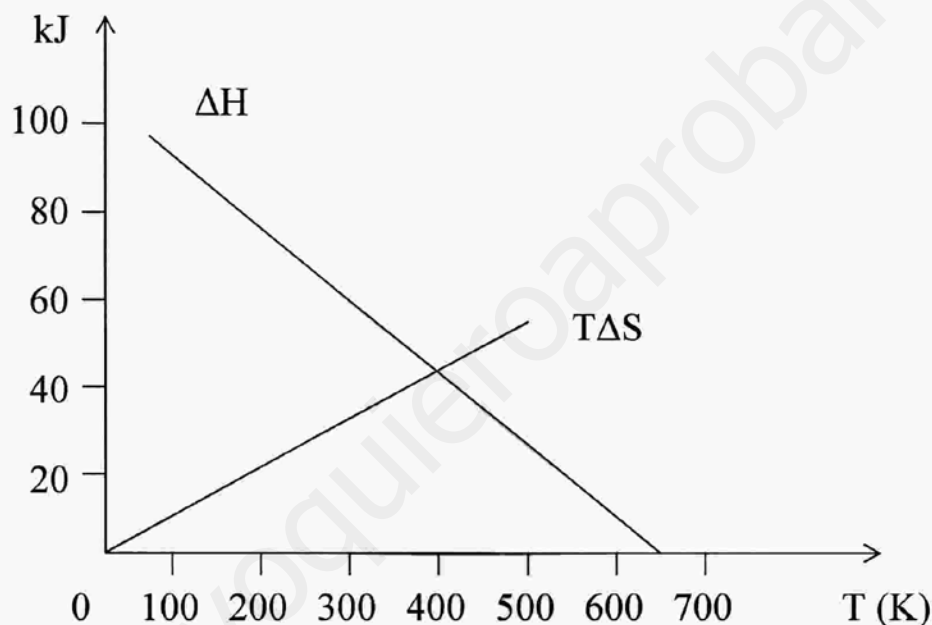
**RESULTADO**

Teniendo en cuenta la gráfica que representa los valores de  $\Delta H$  y  $T\Delta S$  para la reacción



razone si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- A 500 K la reacción es espontánea.
- El compuesto A es más estable que el B a temperaturas inferiores a 400 K.
- A 400 K el sistema se encuentra en equilibrio.
- La reacción de transformación de A en B es exotérmica a 600 K.



(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2002)

### SOLUCIÓN.-

Si, como es habitual, un proceso transcurre a presión y temperatura constantes su variación de energía libre de Gibbs vale:

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

y para que ese proceso sea espontáneo esta variación de energía libre de Gibbs ha de ser negativa:  $\Delta G < 0$ . Si  $\Delta G > 0$  el proceso es no espontáneo, y si  $\Delta G = 0$  este proceso corresponde a una situación de equilibrio.

A partir del diagrama propuesto comprobamos que:

- a) A 500 K:  $T\Delta S > \Delta H$ , luego:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , siendo la reacción espontánea a esa temperatura.
- b) A  $T < 400$  K:  $\Delta H > T\Delta S$ , luego:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ , siendo la reacción:  $A \rightarrow B$  no espontánea en ese rango de temperaturas, lo que justifica que en dicho rango  $A$  es más estable que  $B$ .
- c) A  $T = 400$  K:  $\Delta H = T\Delta S$  (las dos gráficas se cruzan), luego:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  y el sistema se encuentra en equilibrio.
- d) A  $T = 600$  K todavía vemos que:  $\Delta H > 0$ , luego para dicha temperatura la reacción es endotérmica. Sería exotérmica para temperaturas superiores a 650 K -aproximadamente-, cuando entonces tendríamos:  $\Delta H < 0$ .

### RESULTADOS

Afirmaciones ciertas: a), b) y c).

Afirmación falsa: d)

En una reacción de combustión del etano en fase gaseosa se consume todo el etano (equilibrio totalmente desplazado hacia los productos).

- Escriba y ajuste la reacción de combustión.
- Escriba la expresión para el cálculo de la entalpía de reacción ( $\Delta H_r^\circ$ ) a partir de las entalpías de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ).
- Escriba la expresión para el cálculo de la entropía de reacción ( $\Delta S_r^\circ$ ) a partir de las entropías ( $S^\circ$ ).
- Justifique el signo de las magnitudes  $\Delta H_r^\circ$  y  $\Delta G_r^\circ$ .

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2004)

### SOLUCIÓN:-

En su combustión, los hidrocarburos se combinan con oxígeno, produciendo dióxido de carbono y agua.

En nuestro caso - **combustión del etano (g)** - tenemos:

Ecuación sin ajustar:  $C_2H_6(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$

**Ecuación ajustada:**  $C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$

RESULTADO

### NOTAS:

- Hemos ajustado la ecuación de modo que tengamos **un mol** de etano, ya que los valores de las magnitudes termodinámicas se suelen dar referidas a un mol del reactivo en cuestión.
- Los estados de reactivos y productos se refieren a condiciones **estándar** -  $25^\circ C = 298 K$  y  $1 atm$  -, que son a las que se calculan las magnitudes termodinámicas.



Teniendo en cuenta que la **entalpía** y la **entropía** - entre otras - son **funciones de estado**, es decir: su variación tan solo depende de los estados final e inicial, pero no de cuáles hayan podido ser los procesos seguidos, las **variaciones de entalpía y de entropía** de la reacción pueden calcularse, en condiciones estándar, así:

$$\begin{aligned}\Delta H_R^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = \\ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - \frac{7}{2}\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = \\ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}))\end{aligned}$$

(Por convenio, las entalpías de formación de los **elementos** en su forma más estable en condiciones estándar se consideran **nulas**; es decir:  $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0$  ).

$$\begin{aligned}\Delta S_R^\circ &= \sum S^\circ(\text{productos}) - \sum S^\circ(\text{reactivos}) = \\ &= 2S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - \frac{7}{2}S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))\end{aligned}$$

RESULTADO

Evidentemente, en toda combustión se desprende energía - calor -, luego:

esta reacción es **exotérmica**, es decir:  $\Delta H_R^\circ < 0$

RESULTADO

El enunciado nos indica que la reacción está completamente desplazada hacia los productos finales, es decir, que:

esta combustión es un proceso espontáneo, por lo que:  $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$  -supuestas presión y temperatura constantes- es negativa:

$$\Delta G_R^\circ < 0 \quad : \quad \text{RESULTADO}$$

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

TERMOQUÍMICA

Consultando una tabla de datos termodinámicos a 298 K encontramos los siguientes:

|                     | $\Delta H_f^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta G_f^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|--|--|
| NO (g)              | 90,25                                      | 86,57                                      |
| NO <sub>2</sub> (g) | 33,18                                      | 51,30                                      |

Justifique si para dicha temperatura las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

- La formación de NO a partir de nitrógeno y oxígeno, en condiciones estándar, es un proceso endotérmico.
- El NO es una sustancia más estable que el NO<sub>2</sub>.
- La oxidación con oxígeno, en condiciones estándar, de NO a NO<sub>2</sub> es exotérmica.
- La oxidación con oxígeno, en condiciones estándar, de NO a NO<sub>2</sub> es espontánea.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1999)

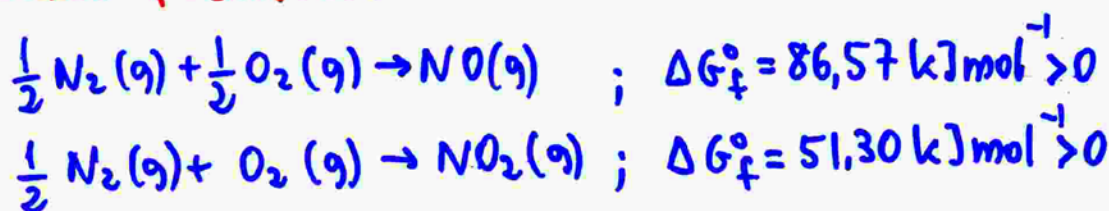
### SOLUCIÓN:-

- a) La formación de NO, dada en condiciones estándar por:
- $$\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow NO(g)$$

es, efectivamente, un proceso endotérmico, al ser su variación de entalpía positiva:

$$\Delta H_f^\circ NO(g) = 90,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

- b) En condiciones estándar tanto la formación del NO como del NO<sub>2</sub> son procesos no espontáneos, al tener una variación de energía libre de Gibbs positiva:



Ello se entiende si recordamos la gran inercia química del nitrógeno, que dificulta su combinación con el oxígeno.

Evidentemente, los procesos inversos: descomposición de estos óxidos:



son espontáneos, al ser negativa su variación de energía libre de Gibbs, lo que implica inestabilidad.

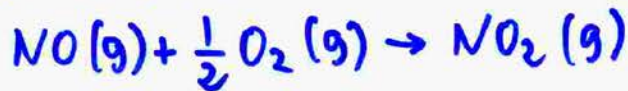
Al ser la variación de energía libre de Gibbs de descomposición del NO más negativa que la del NO<sub>2</sub>, el NO es termodinámicamente menos estable - su descomposición es más espontánea - que el NO<sub>2</sub>.

Sin embargo, y con independencia de lo anterior, a temperaturas no muy elevadas ambas descomposiciones ocurren con extrema lentitud, por lo que a dichas temperaturas tanto el NO como el NO<sub>2</sub> son bastante estables.

- c) Recordando que la entalpía es una de las funciones de estado, es decir, que su variación tan solo depende de los estados final e inicial, pero no de cuáles hayan podido ser los procesos seguidos, dicha variación de entalpía de una reacción puede calcularse de este modo:

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

Recordando, además, que, por convenio, la entalpía estándar de formación de los elementos en su forma más estable en dichas condiciones es nula, en nuestro caso tenemos:



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ \text{NO}_2(\text{g}) - [\Delta H_f^\circ \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ \text{O}_2(\text{g})] =$$

$$= 33,18 - (90,25 + 0) = -57,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 ;$$

luego, en efecto, la oxidación con oxígeno de NO a NO<sub>2</sub> en condiciones estándar es exotérmica.

d) También la energía libre de Gibbs es otra de las funciones de estado por lo que, razonando de manera análoga a como lo hemos hecho con la entalpía en el punto anterior, y tomando también como nula la energía libre de Gibbs estándar del oxígeno (gas) - elemento en su forma más estable; tenemos:

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

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ \text{NO}_2(\text{g}) - [\Delta G_f^\circ \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \Delta G_f^\circ \text{O}_2(\text{g})] =$$

$$= 51,30 - (86,57 + 0) = -35,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 .$$

Este resultado negativo nos confirma que la oxidación con oxígeno de NO a NO<sub>2</sub> en condiciones estándar es espontánea.

#### RESULTADO

- Las afirmaciones a), c) y d) son verdaderas
- La afirmación b) es falsa -termodinámicamente-

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

TERMOQUÍMICA

El petróleo está compuesto por una mezcla compleja de hidrocarburos, además de otras sustancias que contienen nitrógeno y azufre.

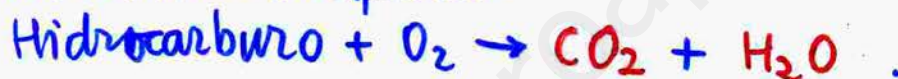
- Indique, justificadamente, los productos resultantes de su combustión.
- ¿Cuáles de estos productos obtenidos resultan perjudiciales para el medioambiente? ¿Qué efectos producen en la atmósfera?.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2002)

### SOLUCIÓN.-

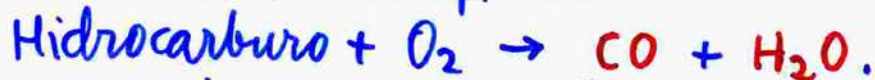
- Por lo que se refiere a la combustión del **hidrocarburo**, ésta puede ser completa o incompleta, según se disponga o no de la cantidad suficiente de oxígeno.

- Combustión completa:



Se produce dióxido de carbono, gas no tóxico pero que contribuye al efecto invernadero, aumentando la temperatura en la superficie terrestre al dificultar la reemisión al espacio de la radiación solar reflejada en la superficie de la Tierra - es el principal contribuyente al cambio climático, dadas las enormes cantidades que se están emitiendo constantemente a la atmósfera -.

- Combustión incompleta:



Se produce monóxido de carbono, cuya inhalación resulta extremadamente peligrosa dado que se combina con la hemoglobina de la sangre

transformándola en carboxihemoglobina, con una capacidad de transporte del oxígeno muy reducida.

- La combustión del **nitrógeno** hace que a temperaturas elevadas se combinen  $N_2$  y  $O_2$  originando **óxidos de nitrógeno**, siendo de los seis óxidos que se conocen los más importantes y estables el **monóxido de nitrógeno**:  $NO$  y el **dióxido de nitrógeno**:  $NO_2$  - en general, se designan:  $NO_x$  -.

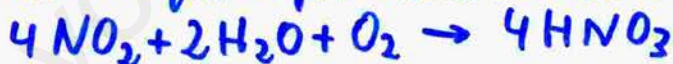
A las altas temperaturas existentes en motores, hornos... el  $N_2$  y el  $O_2$  se combinan dando  $NO$ :



Posteriormente el  $NO$  se combina con oxígeno produciendo  $NO_2$ :



Ambos son gases tóxicos y, además, al combinarse con agua generan ácido nítrico:



Al combinarse con el agua existente en la atmósfera - vapor y gotitas - producen este ácido muy fuerte que precipita con las gotas de lluvia, constituyendo la temida **lluvia ácida**, que acidifica y esteriliza suelos, destruye bosques, contamina las aguas con gran daño para los seres vivos que las habitan, arrastra iones del suelo empobreciendo éste en nutrientes esenciales para las plantas, daña construcciones y monumentos... Además, sus efectos son trans-

mitidos por las corrientes de aire a distancias muy alejadas de los focos emisores de los contaminantes primarios.

Por otra parte, esos óxidos de nitrógeno son precursores del **ozono troposférico**, gas muy tóxico que, incluso en cantidades pequeñas, produce ya dificultades respiratorias e irritaciones, junto a otros efectos nocivos sobre las plantas y determinados materiales. Esta formación de ozono es más intensa en días soleados y calurosos, en los que la acción de los rayos ultravioleta del Sol es más intensa:



También el oxígeno atómico, muy reactivo, reacciona con el agua dando radicales hidroxilo:



Estos últimos también son muy reactivos y se combinan con compuestos orgánicos volátiles -hidrocarburos no quemados en las combustiones de motores y fábricas- produciendo la **niebla fotoquímica** o **smog**, generándose diversas sustancias muy irritantes (principalmente: metanal y etanal).



- Finalmente, la combustión del **azufre** produce, como primer producto, **dióxido de azufre**:



El dióxido de azufre es un gas corrosivo, irritante y venenoso. En presencia de oxígeno se oxida lentamente a **trioxido de azufre**:



Tanto el  $SO_2$  como el  $SO_3$  se pueden combinar con el vapor de agua y el agua de lluvia dando, respectivamente, ácido sulfuroso [trioxosulfato (IV) de hidrógeno] y ácido sulfúrico [tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno]:



Estos dos ácidos, altamente corrosivos, precipitan con las gotas de lluvia contribuyendo también a la **lluvia ácida**.

Los elementos constitutivos de los combustibles derivados del petróleo son los siguientes: carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno.

- Razone cuáles son los productos resultantes de la combustión con aire de los elementos citados.
- Indique cuáles de dichos productos son perjudiciales para el medioambiente, así como los principales efectos sobre el mismo.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 1999)

### SOLUCIÓN:-

- La combustión del **carbono** con aire puede ser completa o incompleta:
  - Combustión completa:  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ .  
Se produce dióxido de carbono, gas no tóxico pero que contribuye al efecto invernadero, aumentando la temperatura en la superficie terrestre al dificultar la reemisión al espacio de la radiación solar reflejada en la superficie de la Tierra - es el principal contribuyente al cambio climático, dadas las enormes cantidades que se están emitiendo constantemente a la atmósfera -.
  - Combustión incompleta:  $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ .  
Se produce monóxido de carbono, cuya inhalación resulta extremadamente peligrosa dado que se combina con la hemoglobina de la sangre transformándola en carboxihemoglobina, con una capacidad de transporte del oxígeno muy reducida.

- La combustión del **hidrógeno** con aire produce **agua**, por lo que es inocua para el medioambiente:  
$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} .$$

- La combustión del **azufre** con aire produce, como primer producto, **dióxido de azufre**:  
$$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 .$$

El dióxido de azufre es un gas corrosivo, irritante y venenoso. En presencia del oxígeno del aire se oxida lentamente a **trioxido de azufre**:  
$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 .$$

Tanto el  $\text{SO}_2$  como el  $\text{SO}_3$  se pueden combinar con el vapor de agua y el agua de lluvia dando, respectivamente, ácido sulfuroso [trioxosulfato (IV) de hidrógeno] y ácido sulfúrico [tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno]:



Estos dos ácidos, altamente corrosivos, precipitan con las gotas de lluvia constituyendo la temida **lluvia ácida**, que acidifica y esteriliza suelos, destruye bosques, contamina las aguas con gran daño para los seres vivos que las habitan, arrastra iones del suelo empobreciendo éste en nutrientes esenciales para las plantas, daña construcciones y monumentos... Además, sus efectos son transmitidos por las corrientes de aire a distancias muy alejadas de los focos emisores de los contaminantes primarios.

- Finalmente, la combustión del **nitrógeno** con aire hace que a temperaturas elevadas se combinen  $N_2$  y  $O_2$  originando **óxidos de nitrógeno**, siendo de los seis óxidos que se conocen los más importantes y estables el **monóxido de nitrógeno**: **NO** y el **dióxido de nitrógeno**: **NO<sub>2</sub>** - en general, se designan: **NO<sub>x</sub>** -.

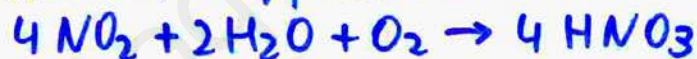
A las altas temperaturas existentes en motores, hornos... el  $N_2$  y el  $O_2$  se combinan dando **NO**:



Posteriormente el **NO** se combina con oxígeno produciendo **NO<sub>2</sub>**:

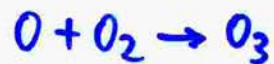


Ambos son gases tóxicos que, además, contribuyen también a la **lluvia ácida**, al producir mediante su combinación con agua ácido nítrico, muy fuerte:

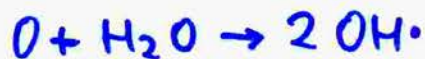


que también es arrastrado por la lluvia.

Por otra parte, estos óxidos de nitrógeno son precursores del **ozono troposférico**, gas muy tóxico que, incluso en cantidades pequeñas, produce ya dificultades respiratorias e irritaciones, junto a otros efectos nocivos sobre las plantas y determinados materiales. Esta formación de ozono es más intensa en días soleados y calurosos, en los que la acción de los rayos ultravioleta del Sol es más intensa:



También el oxígeno atómico, muy reactivo, reacciona con el agua dando radicales hidroxilo:



Estos últimos también son muy reactivos y se combinan con compuestos orgánicos volátiles -hidrocarburos no quemados en las combustiones de motores y fábricas- produciendo la **niebla fotoquímica o smog**, generándose diversas sustancias muy irritantes (principalmente: metanal y etanal).