Dividiremos este resultado entre 4 para obtener la variación de entalpía del proceso buscado:

$$\frac{-A+B}{4}: \qquad PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5 \qquad \frac{1}{4}\Delta H = \frac{1}{4}\cdot(+722\,\text{kJ}) = \mathbf{+180{,}5\ kJ}$$

ACTIVIDADES (página 134)

21. A partir de la entalpía de formación del agua y del agua oxigenada (ambos líquidos) determina la variación de entalpía del proceso en que el agua oxigenada se descompone en agua y oxígeno. Datos en la tabla 5.1.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:

$$H_2O_2\,(l) \rightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2\,(g)$$

Para este proceso:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = \left[H_f(H_2O) + \frac{1}{2}\cdot H_f(O_2)\right] - H_f(H_2O_2)$$

Sustituimos los datos disponibles en la tabla 5.1:

$$\Delta H = [-285{,}8\ \text{kJ/mol} + 0\ \text{kJ/mol}] - (-187{,}8\,\text{kJ/mol}) = \mathbf{-98\ kJ/mol}$$

22. El etanol (C_2H_5OH) arde produciendo CO_2 (*g*) y H_2O (*l*). Determina la variación de entalpía de combustión del etanol utilizando las entalpías de formación de las sustancias que intervienen en el proceso. Datos en la tabla 5.1.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:

$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(s) + 3\,H_2O(l)$$

Para este proceso:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = [2\cdot H_f(CO_2) + 3\cdot H_f(H_2O)] - [H_f(C_2H_5OH) + 3\cdot H_f(O_2)]$$

Sustituimos los datos disponibles en la tabla 5.1:

$$\Delta H = \left[2\cdot\left(-393{,}5\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 3\cdot\left(-285{,}8\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left[-277{,}7\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right] = \mathbf{-1366{,}7\frac{kJ}{mol}}$$

ACTIVIDADES (página 135)

23. Utilizando los valores de las entalpías de enlace, determina la variación de entalpía del proceso en que el agua oxigenada se descompone en agua y oxígeno. ¿Coincide con el resultado que has obtenido en la actividad 21? ¿Por qué? Datos en la tabla 5.2.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Desde el punto de vista de las entalpías de enlace:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces nuevos}}$$

Analizamos los enlaces que se rompen y los que se forman en el proceso:

H_2O_2	$\rightarrow$	H_2O	$\frac{1}{2}O_2$
H–O–O–H		H–O–H	O=O
2 H–O 1 O–O		2 H–O	$\frac{1}{2}$ O=O

$$\Delta H_{reac} = \left[2 \cdot H(\text{H–O}) + H(\text{O–O})\right] - \left[2 \cdot H(\text{H–O}) + \frac{1}{2} \cdot H(\text{O=O})\right] = H(\text{O–O}) - \frac{1}{2} \cdot H(\text{O=O})$$

Sustituimos las entalpías de enlace a partir de los datos de la tabla 5.2:

$$\Delta H_{reac} = 157 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \frac{1}{2} \cdot 496 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \mathbf{-91 \frac{kJ}{mol}}$$

En la actividad 19 se obtuvo un valor de entalpía de reacción de –98 kJ/mol.

La diferencia se debe a que tanto el H_2O_2 como el H_2O están en fase líquida, lo que indica que existen enlaces intermoleculares que no se tienen en cuenta cuando se hace el balance de las entalpías correspondientes a los enlaces entre átomos que se rompen o se forman.

24. Utilizando los valores de las entalpías de enlace que se recogen en la tabla 5.2, determina la entalpía de formación estándar del NH_3. ¿Coincide con el resultado que se recoge en la tabla 5.1? ¿Por qué?

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:

$$\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow NH_3$$

Desde el punto de vista de las entalpías de enlace:

$$\Delta H_{reacción} = \sum H_{enlaces\ rotos} - \sum H_{enlaces\ nuevos}$$

Analizamos los enlaces que se rompen y los que se forman en el proceso:

$\frac{3}{2}H_2$	$\frac{1}{2}N_2$	$\rightarrow$	NH_3
H–H	N≡N		H | H—N—H
$\frac{3}{2}$H–H	$\frac{1}{2}$N≡N		3 N–H

$$\Delta H_{reac} = \left(\frac{3}{2} \cdot H(\text{H–H}) + \frac{1}{2} \cdot H(\text{N≡N})\right) - 3 \cdot H(\text{N–H})$$

Sustituimos las entalpías de enlace a partir de los datos de la tabla 5.2:

$$\Delta H_{reac} = \frac{3}{2} \cdot 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \frac{1}{2} \cdot 944 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 3 \cdot 388 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \mathbf{-38 \frac{kJ}{mol}}$$

En la tabla 5.1 se especifica que $\Delta H_f^0\left(NH_3(g)\right) = -46{,}1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. La diferencia entre ese valor y el que acabamos de calcular se debe a:

- En este ejercicio utilizamos solo entalpías de enlace entre átomos. No estamos teniendo en cuenta las interacciones entre las moléculas.
- Utilizamos valores de entalpías medias de enlace, que no coinciden exactamente con las entalpías de enlace en las moléculas concretas que se manejan en este ejercicio.

ACTIVIDAD (página 136)

25. Observa cada uno de los procesos que se describen en las imágenes de esta página y analiza en cuáles de ellos disminuye la energía del sistema y en cuáles aumenta el desorden.

Figura 5.10. Cuando un cuerpo caliente se enfría, disminuye la energía del sistema.

Figura 5.11. Cuando un cuerpo se calienta, aumenta el desorden de sus partículas.

Figura 5.12. Cuando el gas que está en un recipiente difunde hasta ocupar un segundo recipiente conectado al anterior, aumenta el desorden del sistema.

Figura 5.13. Cuando una sustancia se disuelve en otra, aumenta el desorden del sistema.

Figura 5.14. Cuando una copa se rompe en trozos, aumenta el desorden del sistema.

Figura 5.15. Cuando cae un objeto que estaba sobre la mesa, disminuye la energía del sistema.

ACTIVIDAD (página 137)

26. Analiza cuáles de los siguientes procesos suponen un aumento de la entropía del sistema:

a) Evaporar el alcohol. **c) Quemarse un bosque.** **e) Aromatizar con incienso.**

b) Cristalizar sal marina. **d) Obtener cubitos de hielo.** **f) Ordenar una habitación.**

a) Cuando el alcohol se evapora, sus moléculas dejan de estar unidas, como en el líquido y pasan a moverse con total libertad, como en el gas. **Aumenta su entropía**.

b) Al cristalizar la sal marina, los iones que estaban disueltos pasan a ocupar posiciones ordenadas en una red cristalina. **La entropía del sistema disminuye**.

c) Cuando se quema un bosque, la materia sólida se convierte en CO_2 (*g*) y H_2O (*l*). **La entropía del sistema aumenta**.

d) Cuando se obtienen cubitos de hielo, las moléculas de agua, que estaban en fase líquida, reducen su movilidad. **La entropía del sistema disminuye**.

e) Cuando se aromatiza con incienso, las moléculas que estaban en fase sólida pasan a fase gas y difunden por la habitación. **La entropía del sistema aumenta**.

f) Cuando se ordena una habitación, disminuye el desorden, lo que hace que **disminuya la entropía**.

ACTIVIDADES (página 138)

27. Cuando el carbón reacciona con el gas oxígeno se puede obtener monóxido de carbono o dióxido de carbono, según las condiciones.

a) Escribe ambas reacciones y ajústalas para quemar 1 mol de C.

b) Calcula la variación de entropía en cada caso. Datos en la tabla 5.3.

c) Valora el resultado.

a) Escribimos la ecuación química ajustada del monóxido de carbono:

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$$

Escribimos la ecuación química ajustada del dióxido de carbono:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

b) Para el proceso del monóxido de carbono:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S(CO) - \left[S(C) + \frac{1}{2}\cdot S(O_2)\right]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = 197{,}7\frac{J}{K\cdot mol} - \left[5{,}7\frac{J}{K\cdot mol} + \frac{1}{2}\cdot 205{,}1\frac{J}{K\cdot mol}\right] = \mathbf{89{,}45\frac{J}{K\cdot mol}}$$

Y para el proceso del dióxido de carbono:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S(CO_2) - \left[S(C) + S(O_2)\right]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = 213{,}7\frac{J}{K\cdot mol} - \left[5{,}7\frac{J}{K\cdot mol} + 205{,}1\frac{J}{K\cdot mol}\right] = \mathbf{2{,}9\frac{J}{K\cdot mol}}$$

c) En ambos casos se obtiene una variación de entropía positiva, $\Delta S > 0$. La variación es mayor cuando se obtiene CO porque el proceso supone un incremento proporcional de partículas de gas mayor que cuando se obtiene CO_2.

Según la estequiometría de la reacción de obtención de CO, por cada medio mol de gas O_2 que desaparece, se forma 1 mol de gas CO. Por su parte, en el proceso de obtención de CO_2 por cada mol de gas O_2 que desaparece, se forma 1 mol de gas CO_2.

28. Sin hacer ningún cálculo, predice el signo de la variación de entropía de los siguientes procesos. Finalmente, comprueba tus predicciones con los datos de la tabla 5.3.

a) $2\ H_2O_2\ (l) \rightarrow 2\ H_2O\ (l) + O_2\ (g)$

b) $CaCO_3\ (s) \rightarrow CO_2\ (g) + CaO\ (s)$

c) $I_2\ (g) \rightarrow I_2\ (s)$

d) $PCl_3\ (l) + Cl_2\ (g) \rightarrow PCl_5\ (s)$

a) Cuando los reactivos se transforman en productos, se forman gases. Las sustancias líquidas contribuyen poco a la variación de entropía. En el proceso debe aumentar la entropía:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = \left[2 \cdot S(H_2O) + S(O_2)\right] - \left[2 \cdot S(H_2O)\right]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[2 \cdot 188{,}8 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 205{,}1 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] - \left[2 \cdot 109{,}6 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] = \mathbf{363{,}5 \frac{J}{K \cdot mol}}$$

b) Cuando los reactivos se transforman en productos, se forman gases. Las sustancias sólidas contribuyen poco a la variación de entropía. En el proceso debe aumentar la entropía:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = \left[S(CO_2) + S(CaO)\right] - S(CaCO_3)$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[213{,}7 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 38{,}1 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] - \left[91{,}7 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] = \mathbf{160{,}1 \frac{J}{K \cdot mol}}$$

c) Cuando los reactivos se transforman en productos, un gas se convierte en sólido. La entropía del sistema debe disminuir.

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S\left(I_2\,(s)\right) - S\left(I_2\,(g)\right)$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[116{,}1 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] - \left[260{,}7 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] = \mathbf{-144{,}6 \frac{J}{K \cdot mol}}$$

d) Cuando los reactivos se transforman en productos, un gas y un líquido se convierten en sólido. El sistema pasa a una fase más ordenada y su entropía debe disminuir.

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S\left(PCl_5\,(s)\right) - \left[S\left(PCl_3\,(l)\right) + S\left(Cl_2\,(g)\right)\right]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[364{,}2 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] - \left[217{,}1 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 233{,}7 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] = \mathbf{-76{,}6 \frac{J}{K \cdot mol}}$$

ACTIVIDADES (página 140)

29. Cuando SO_2 (*g*) reacciona con O_2 (*g*) se forma SO_3 (*g*). Determina la espontaneidad del proceso a 25 °C y 300 °C. Datos en las tablas 5.1 y 5.3.

Comenzamos escribiendo la ecuación ajustada del proceso:

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$$

La espontaneidad de un proceso viene determinada por su variación de energía libre de Gibbs. Un proceso es espontáneo si $\Delta G < 0$.

Calcularemos el valor de ΔG del proceso a partir de la expresión:

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

En primer lugar debemos determinar ΔH y ΔS del proceso.

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = \left[H_f(SO_3)\right] - \left[H_f(SO_2) + \frac{1}{2}\cdot H_f(O_2)\right]$$

Sustituimos los datos disponibles en la tabla 5.1:

$$\Delta H^\circ = \left(-395{,}7\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-296{,}8\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \frac{1}{2}\cdot 0\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -98{,}9\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Calculamos también la entropía como:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = \left[S(SO_3)\right] - \left[S(SO_2) + \frac{1}{2}\cdot S(O_2)\right]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S^\circ = \left(256{,}8\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right) - \left(-248{,}2\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + \frac{1}{2}\cdot 205{,}1\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right) = -98{,}95\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$$

Determinamos la espontaneidad para cada una de las temperaturas indicadas en el enunciado.

Para $T = 25\ ^\circ\text{C} = (25 + 273)\ \text{K} = 298\ \text{K}$:

$$\Delta G^0_{298\,\text{K}} = \Delta H^0 - T\cdot\Delta S^0 = -98{,}9\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298\,\text{K}\left(-93{,}95\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\cdot 10^{-3}\frac{\text{kJ}}{\text{J}}\right) = \mathbf{-70{,}9\frac{kJ}{mol}}$$

Para $T = 300\ ^\circ\text{C} = (300 + 273)\ \text{K} = 573\ \text{K}$:

$$\Delta G^0_{298\,\text{K}} = \Delta H^0 - T\cdot\Delta S^0 = -98{,}9\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 573\,\text{K}\left(-93{,}95\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\cdot 10^{-3}\frac{\text{kJ}}{\text{J}}\right) = \mathbf{-45{,}1\frac{kJ}{mol}}$$

El proceso es espontáneo tanto a 25 °C como a 300 °C. El valor de ΔG aumenta a medida que sube la temperatura. Si la temperatura es suficientemente alta, puede dejar de ser espontáneo.

Nota: suponemos que $\Delta H^0_{\text{reacción}}$ y $\Delta S^0_{\text{reacción}}$ no varían con la temperatura, lo cual es bastante aproximado a la realidad.

30. Estima si estos procesos serán espontáneos siempre, nunca o depende de la temperatura.

a) $2\ H_2O_2\ (l) \rightarrow 2\ H_2O\ (l) + O_2\ (g)$ $\quad \Delta H^0 = -196$ **kJ**

b) $CaCO_3\ (s) \rightarrow CO_2\ (g) + CaO\ (s)$ $\quad \Delta H^0 = +178$ **kJ**

c) $2\ C\ (s) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow C_2H_4\ (g)$ $\quad \Delta H^0 = +52{,}2$ **kJ**

La espontaneidad de un proceso viene determinada por su variación de energía libre de Gibbs. Un proceso es espontáneo si $\Delta G < 0$. Se puede evaluar ΔG a partir de ΔH y ΔS del proceso. La relación entre ellas es:

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

Dado que se conoce el valor de ΔH, se puede estimar el valor de ΔS para cada proceso y, basándose en ello, determinar si el proceso será o no espontáneo, dependiendo de la temperatura.

En un segundo paso se confirmarán los resultados calculando ΔS para cada proceso.

a) Al pasar de reactivos a productos, aumenta el número de partículas en fase gas, por tanto, $\Delta S_{\text{reacción}} > 0$.
Si $\Delta H_{\text{reacción}} < 0$ y $\Delta S_{\text{reacción}} > 0$, $\Delta G_{\text{reacción}} < 0$ a cualquier temperatura. Este proceso **será espontáneo siempre**.
Confirmación numérica:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = \left[2\cdot S(H_2O(l)) + S(O_2(g))\right] - \left[2\cdot S(H_2O_2(l))\right]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[2\ \text{mol}\cdot 69{,}9\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 1\ \text{mol}\cdot 205{,}1\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] - \left[2\ \text{mol}\cdot 109{,}6\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] = 125{,}7\frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Analizamos la espontaneidad en función de la temperatura T: