

11. A partir de los siguientes datos a 298 K, justifica si las siguientes frases son verdaderas o falsas:

	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol
NO (g)	90'25	86'57
NO ₂	33'18	51'30

- a. La formación de NO a partir de nitrógeno y oxígeno en condiciones estándar es un proceso endotérmico.
 b. La oxidación con oxígeno en condiciones estándar de NO a NO₂ es exotérmica.
 c. La oxidación con oxígeno en condiciones estándar de NO a NO₂ es espontánea.

VER VIDEO <https://youtu.be/-UfrL3hAmeU>

- a. Verdadero. Según la tabla la entalpía de formación del NO es positiva por tanto la reacción es endotérmica.
 b. Verdadero, la variación de entalpía es negativa.

$\Delta H(\text{reacción}) = ?$	$\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	
$\Delta H_f^\circ(\text{NO}) = 90,25 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$	-1
$\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) = 33,18 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	1

$$\Delta H(\text{reacción}) = -90,25 + 33,18 = -57,07 \text{ Kcal.}$$

- c. Verdadero, pues la variación de la energía libre de Gibbs es negativa.

$\Delta G(\text{reacción}) = ?$	$\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	
$\Delta G_f^\circ(\text{NO}) = 86,57 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$	-1
$\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) = 51,30 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	1

$$\Delta G(\text{reacción}) = -86,57 + 51,30 = -35,27 \text{ Kcal.}$$

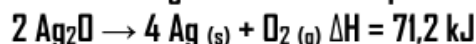
12. Dada la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, $\Delta H = -123 \text{ KJ.}$, $\Delta S = -34 \text{ J.}$

¿Es espontánea a cualquier temperatura? En caso de no serlo, ¿a qué temperatura cambia de espontánea a no espontánea?

VER VIDEO <https://youtu.be/Sa6cu8XVUww>

- a. La espontaneidad de las reacciones exotérmicas con disminución de entropía depende de la temperatura.
 b. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow 0 = -123000 + T \cdot (-34) \rightarrow T = 3617,6 \text{ K}$

17. Dada la siguiente ecuación química de descomposición de un óxido de plata:



a. ¿Cuál es el volumen de oxígeno liberado cuando se descomponen 10 g de una muestra de $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ de 90% de pureza, a 800 mmHg. y 25 °C?

b. ¿Se puede afirmar que esta reacción es espontánea a alta temperatura?

c. Determina la entalpia de formación $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$

VER VÍDEO https://youtu.be/BAQZI6AVG_c

a.

$$10 \text{ g. Ag}_2\text{O}(\text{imp.}) \cdot \frac{90 \text{ g. Ag}_2\text{O}}{100 \text{ g. Ag}_2\text{O}(\text{imp.})} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}_2\text{O}}{231,8 \text{ g. Ag}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol de O}_2}{2 \text{ moles Ag}_2\text{O}} =$$
$$= 0,0194 \text{ mol de O}_2$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = 0,45 \text{ L.}$$

b.

$$\Delta H > 0$$

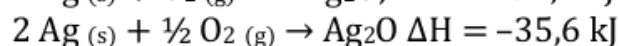
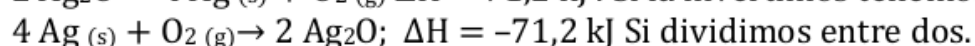
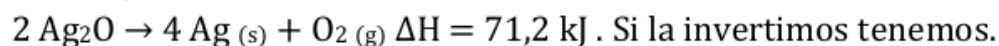
$\Delta S > 0$, pues aumenta el numero de moles, aumentando el desorden.

CARLOS ALCOVER GARAU. LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS (U.L.B.) Y DIPLOMADO EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS (I.A.T.A.).

ACADEMIA ALCOVER. PALMA DE MALLORCA

$\Delta G = \overset{+}{\Delta \hat{H}} - T \overset{+}{\Delta \hat{S}}$ será negativo, espontánea, por encima de una determinada temperatura.

c.



El cloruro de nitrosilo, NOCl, es un gas que se utiliza en la industria farmacéutica por su elevado poder oxidante. En determinadas circunstancias, se descompone dando monóxido de nitrógeno, NO, y también gas cloro. Teniendo en cuenta los datos que se indican más abajo:

- Escribe la ecuación química ajustada del proceso de descomposición del cloruro de nitrosilo.
- Determina si el cloruro de nitrosilo se descompone de forma espontánea a 25 °C.
- Establece las condiciones de temperatura en las que es posible almacenar NOCl sin temor a que se descomponga.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/(K · mol))
NOCl	51,7	261,7
NO	90,2	210,8
Cl ₂	0	223,7

a) Ecuación química ajustada:



b) La espontaneidad de un proceso viene dada por la expresión: $\Delta G_{\text{reac.}}^\circ = \Delta H_{\text{reac.}}^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{reac.}}^\circ$. El proceso será espontáneo si $\Delta G_{\text{reac.}}^\circ < 0$.

Calculamos la variación de entalpía: $\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{f,\text{productos}}^\circ - \sum H_{f,\text{reactivos}}^\circ$.

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NO (g)}] + \Delta H_f^\circ[\text{Cl}_2 \text{ (g)}]\} - 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NOCl (g)}]$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = 2 \cancel{\text{ mol}} \cdot 90,2 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{ mol}}} + 1 \cancel{\text{ mol}} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{ mol}}} - 2 \cancel{\text{ mol}} \cdot 51,7 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{ mol}}} = 77,0 \text{ kJ} = 77,0 \cancel{\text{ kJ}} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \cancel{\text{ kJ}}} = 77\,000 \text{ J}$$

Calculamos la variación de entropía: $\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}}^\circ - \sum S_{\text{reactivos}}^\circ$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta S^\circ[\text{NO (g)}] + \Delta S^\circ[\text{Cl}_2 \text{ (g)}]\} - 2 \cdot \Delta S^\circ[\text{NOCl (g)}]$$

$$\Delta S_{\text{reacción}} = 2 \cancel{\text{ mol}} \cdot 210,8 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{ K}} \cdot \cancel{\text{ mol}}} + 1 \cancel{\text{ mol}} \cdot 223,7 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{ K}} \cdot \cancel{\text{ mol}}} - 2 \cancel{\text{ mol}} \cdot 261,7 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{ K}} \cdot \cancel{\text{ mol}}} = 121,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Calculamos la variación de la energía libre de Gibbs a 25 °C, 25 °C = (25 + 273) K = 298 K.

$$\Delta G_{\text{reac.}}^\circ = 77\,000 \text{ J} - 298 \cancel{\text{ K}} \cdot 121,9 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{ K}}} = 40\,660 \text{ J}$$

El proceso **no es espontáneo a 25 °C** porque $\Delta G_{\text{reac.}}^\circ > 0$.

c) El proceso es endotérmico, pero su variación de entropía es positiva. En consecuencia, si la temperatura es suficientemente alta, el proceso podría llegar a ser espontáneo.

Para determinar las condiciones de almacenamiento, calculamos la temperatura a partir de la cual el proceso de descomposición del NOCl es espontáneo: $\Delta G_{\text{reac.}}^\circ = \Delta H_{\text{reac.}}^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{reac.}}^\circ$.

Despejamos T , sustituimos valores y resolvemos suponiendo que la variación de entalpía y de entropía de la reacción no cambia con la temperatura:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{reac.}}^\circ}{\Delta S_{\text{reac.}}^\circ} = \frac{77\,000 \cancel{\text{ J}}}{121,9 \cancel{\text{ J}}/\text{K}} = 632 \text{ K} = 359 \text{ °C}$$

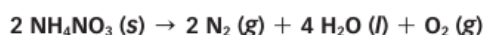
El NOCl se puede almacenar sin temor a que se descomponga espontáneamente **a cualquier temperatura inferior a 359 °C**.

- 10** El nitrato de amonio, NH_4NO_3 , se utiliza como fertilizante por su alto contenido en nitrógeno. En determinadas circunstancias se puede descomponer, dando nitrógeno, agua y oxígeno. Teniendo en cuenta los datos que figuran en la tabla:

- a) Escribe la ecuación química ajustada del proceso de descomposición del nitrato de amonio.
- b) Determina si esta descomposición se produce de forma espontánea a 25 °C.
- c) Establece las condiciones de temperatura en las que se podría almacenar nitrato de amonio sin temor a que se descomponga.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/(K · mol))
NH_4NO_3 (s)	-365,6	151,1
N_2 (g)	0	191,6
O_2 (g)	0	205,1
H_2O (l)	-285,8	69,9

- a) Ecuación química ajustada:



- b) La espontaneidad de un proceso viene dada por la expresión: $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \Delta H_{\text{reacción}}^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{reacción}}^\circ$. El proceso será espontáneo si $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ < 0$.

Calculamos la variación de entalpía, $\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{f productos}}^\circ - \sum H_{\text{f reactivos}}^\circ$. Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{N}_2 (\text{g})] + 4 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O} (\text{l})] + \Delta H_f^\circ[\text{O}_2 (\text{g})]\} - 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})]$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} + 4 \cancel{\text{mol}} \cdot \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}}\right) + 1 \cancel{\text{mol}} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} - 2 \cancel{\text{mol}} \cdot \left(-365,6 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}}\right) = -412\,000 \text{ J}$$

Calculamos la variación de entropía, $\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}}^\circ - \sum S_{\text{reactivos}}^\circ$. Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta S^\circ[\text{N}_2 (\text{g})] + 4 \cdot \Delta S^\circ[\text{H}_2\text{O} (\text{l})] + \Delta S^\circ[\text{O}_2 (\text{g})]\} - 2 \cdot \Delta S^\circ[\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})]$$

$$\Delta S_{\text{reacción}} = 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 191,6 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{mol}}} + 4 \cancel{\text{mol}} \cdot 69,9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{mol}}} + 1 \cancel{\text{mol}} \cdot 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{mol}}} - \left(2 \cancel{\text{mol}} \cdot 151,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{mol}}}\right)$$

$$\Delta S_{\text{reacción}} = 565,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Calculamos $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ$ a 25 °C = (25 + 273) K = 298 K. Utilizamos las unidades adecuadas para que el resultado sea coherente:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = -412\,000 \text{ J} - 298 \cancel{\text{K}} \cdot 565,7 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{K}}} = -581\,000 \text{ J}$$

El **proceso es espontáneo a 25 °C** porque $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ < 0$.

- c) Como el proceso es exotérmico y tiene una variación de entalpía positiva, va a ser **espontáneo a cualquier temperatura**. En consecuencia, el nitrato de amonio se va a descomponer de forma espontánea cualquiera que sea la temperatura a la que se almacene.

Considere la reacción química siguiente: $2\text{Cl(g)} \rightarrow \text{Cl}_2\text{(g)}$. 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 ΔH de la reacción, si la energía de enlace Cl-Cl es $243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?

PAU-08

RESUELTO:

- $\Delta H_r < 0$. La reacción supone la formación de un enlace estable Cl-Cl sin romper ningún otro enlace, luego se trata de un proceso exotérmico.
- $\Delta S_r < 0$. Se pasa de dos moles en estado gaseoso a uno, con lo cual disminuye el desorden del sistema y por lo tanto también disminuye la entropía.
- $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$. Para que la reacción sea espontánea, $\Delta G_r < 0$. Con los signos de ΔH y ΔS , esto será posible a temperaturas bajas.
- Por lo que se ha dicho en el apartado a), y teniendo en cuenta la definición de energía de enlace, $\Delta H_r = -243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

. En el proceso de descomposición térmica del carbonato cálcico: $\text{CaCO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$, 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: $\text{CaCO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{CaO (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$

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:

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

Es decir, a una temperatura de 1119 K (846°C) la descomposición del carbonato cálcico está en equilibrio; para temperaturas mayores, el término entrópico, $T\Delta S$, será mayor (en valor absoluto) que el término entálpico, ΔH , y por tanto $\Delta G < 0$.

Según eso, para temperaturas superiores a los 846°C , el proceso se puede considerar espontáneo.

- 28. Para una hipotética reacción $A + B \rightarrow C$ 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 $A + B \rightarrow C$, $\Delta H^\circ = -81 \text{ kJ/mol}$ 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 ΔH , 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: $H_2O (l) \rightarrow H_2O (g)$ 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: $H_2O (l) \rightarrow H_2O (g)$

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

$$\rightarrow \Delta G^\circ = (44,3) \text{ kJ/mol} - 323 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/mol K} \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ = 5,9 \text{ kJ (no espontáneo)}$$

b) Para 100 °C \rightarrow

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

$$\rightarrow \Delta G^\circ = 0 \text{ kJ} \rightarrow (\text{en equilibrio})$$

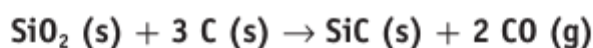
c) Para 200 °C \rightarrow

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

$$\rightarrow \Delta G^\circ = -12 \text{ kJ} \rightarrow (\text{espontáneo})$$

31. Dada la reacción:

PAU

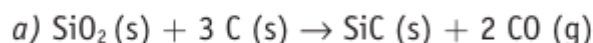


a) Halla la entalpía de la reacción.

b) Suponiendo que ΔH y ΔS no varíen con la temperatura, ¿a partir de qué temperatura el proceso es espontáneo?

Datos: $\Delta S_R = 353 \text{ J/K mol}$.

ΔH_f° (kJ/mol): $\text{SiC} (\text{s}) = -65,3$; $\text{SiO}_2 (\text{s}) = -911$; $\text{CO} = -111$.



A partir de la ecuación:

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

y con los datos del enunciado:

$$\Delta H_R^\circ = [(-65,3) + 2 \cdot (-111)] - [(-911)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^\circ = 623,7 \text{ kJ}$$

b) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$. Si $\Delta G^\circ = 0 \rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$;

$$T = \frac{623,7 \text{ kJ}}{0,353 \text{ kJ/K}}; T = 1767 \text{ K}$$

Al ser $\Delta H_R^\circ > 0$ y $\Delta S_R^\circ < 0$, para que la reacción sea espontánea ($\Delta G_R^\circ < 0$), el término entálpico debe ser menor que el término entrópico y eso se consigue aumentando la temperatura. Luego, para temperaturas superiores a 1767 K, la reacción será espontánea.