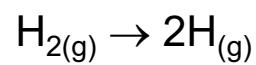


Energética de los Compuestos covalentes

Así como la ΔH_{red} en los cristales iónicos es usada para medir la fuerza del cristal iónico (enlace); La cantidad teórica equivalente para los compuestos covalentes es el ΔH de disociación (**D**) de la unidades básicas de la estructura (moléculas) en sus átomos componentes en estado gaseoso.

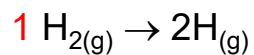


$$E_{\text{H-H}} = 458 \text{ kJ/mol}$$

Inorganic energetics, [Dasent, W. E.](#); New York : Cambridge University Press, 1982

1

Energética de los Compuestos covalentes



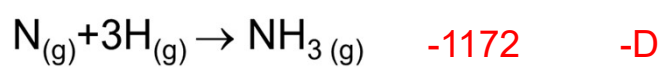
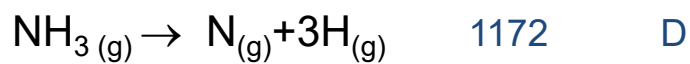
$$D = \Delta U_D + U_z$$

Energía de disociación

$$432 \text{ kJ/mol H}_2 + U_z (26. \text{ kJ/mol}) = 458 \text{ kJ/mol}$$

2

2



3

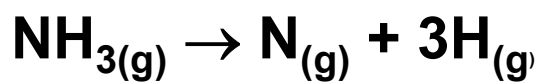
3

Ciclo Termodinámico con base en ΔH_f

	kJ/mol	
$\frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{N}(\text{g})$	473	ΔH_{atm}
$1\frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 3\text{H}(\text{g})$	218 x 3	$3 \Delta H_{\text{atm}}$
$\text{N}(\text{g}) + 3\text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$	-1172	-D
<hr/>		
$\frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{g})} + 1\frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$	-45	ΔH_f

4

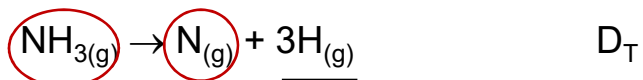
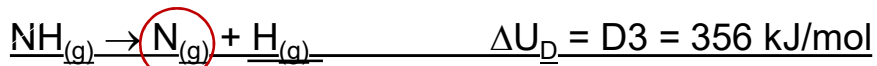
4



$$D = 1172$$

5

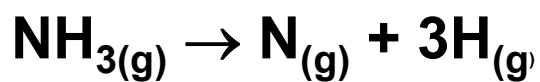
5



$$D_T = D1 + D2 + D3 = 1172 \text{ kJ/mol}$$

6

6



$$\tilde{E}_{(\text{N-H})} = \frac{D_T}{3}$$

$$\tilde{E}_{(\text{N-H})} = \frac{1172}{3}$$

$$\tilde{E}_{(\text{N-H})} = 391 \quad \text{kJ/mol}$$

7

7

X—H bond:

C—H (CH ₄) 416	N—H (NH ₃) 391	O—H (H ₂ O) 467	F—H (HF) 566
Si—H (SiH ₄) 323	P—H (PH ₃) 322	S—H (H ₂ S) 347	Cl—H (HCl) 431
Ge—H (GeH ₄) 289	As—H (AsH ₃) 247	Se—H (H ₂ Se) 276	Br—H (HBr) 366

Inorganic energetics, [Dasent, W. E.](#); New York : Cambridge University Press, 1982

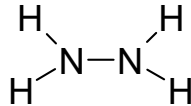
8

8

C—C (diamond) 356	N—N (H ₂ N.NH ₂) 160*	O—O (H ₂ O ₂) 146*	F—F (F ₂) 158
Si—Si (silicon) 226	P—P (P ₄) 209	S—S (S ₈) 226	Cl—Cl (Cl ₂) 242
Ge—Ge (germanium) 188		Se—Se (Se ₈) 172	Br—Br (Br ₂) 193
Sn—Sn (grey tin) 151			I—I (I ₂) 151

Inorganic energetics, [Dasent, W. E.](#); New York : Cambridge University Press, 1982

9



$$\text{N}_2\text{H}_{4(g)} \rightarrow 2\text{N}_{(g)} + 4\text{H}_{(g)}$$

$$\Delta H_{298 \text{ experimental}} \text{ o } D_{\text{exp}} = 1724 \text{ kJ/mol}$$

$4 \times E_{\text{N-H}} (\text{del NH}_3) = 4 \times 391 = 1564 \text{ kJ/mol}$
 cuesta romper 4 N-H

Entonces

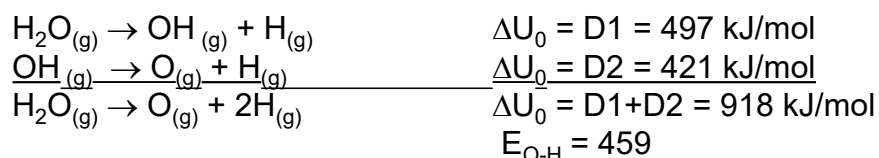
$1724 - 1564 = 160 \text{ kJ/mol}$
 cuesta romper uno N-N

10

10

Factores que influyen sobre E_{A-B}

a) La “variabilidad” de las energías de enlace



Pero $E_{\text{O-H}}$ para $\text{H}_3\text{C-O-H} \neq (\text{Me})_3\text{C-O-H} \neq \text{RC=HC-O-H}$

Inorganic energetics, [Dasent, W. E.](#); New York : Cambridge University Press, 1982 ¹¹

11

Factores que influyen sobre E_{A-B}

Con más razón, el enlace A-B no puede ser constante para una serie de compuestos en donde el edo. de oxidación de uno o ambos átomos varíe.

♣ Pero este caso si puede ser salvado obteniéndose un valor para cada estado de oxidación. Es decir que habrá un $E(\text{P-Cl})$ para cada especie PCl_3 o PCl_5

$$E_{\text{P-Cl}}(\text{PCl}_3) = E_{\text{P(III)-Cl}} = 319 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{P-Cl}}(\text{PCl}_5) = E_{\text{P(V)-Cl}} = 258.2 \text{ kJ/mol}$$

Los ΔH_f° para $\text{PCl}_{3(g)}$ y $\text{PCl}_{5(g)}$ en estado gaseoso son -279, y -371 kJ/mol

12

12

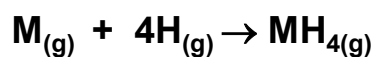
Factores que influyen sobre E_{A-B}

b) Energías de Promoción e hibridación

El proceso de disociación de un enlace no necesariamente involucra toda la energía que se produjo en la formación, o sea en el proceso inverso



Formación del enlace

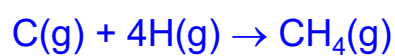


13

13

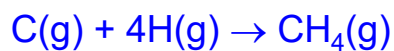
Ciclo Termodinámico con base en ΔH_f

	kJ/mol	
$\text{C}_{(s)} \rightarrow \text{C}_{(g)}$	715	ΔH_{atm}
$2 \text{H}_{2(s)} \rightarrow 4\text{H}_{(g)}$	218×4	$4 \Delta H_{\text{atm}}$
$\text{C}_{(g)} + 4\text{H}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)}$	-1662	-D
$\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)}$	-75	ΔH_f



14

14

Formación de los enlaces

	kJ/mol
a) $\text{C}(s^2p_x^1p_y^1)_{(g)} \rightarrow \text{C}^*(s^1p_x^1p_y^1p_z^1)_{(g)}$	404
b) $\text{C}^*(s^1p_x^1p_y^1p_z^1)_{(g)} \rightarrow \text{C}^*(sp^3)_{(g)}$	228
c) $\text{C}^*(sp^3)_{(g)} + 4\text{H(g)} \rightarrow \text{CH}_4\text{(g)}$	-2294
d) $\text{C(g)} + 4\text{H(g)} \rightarrow \text{CH}_4\text{(g)}$	-1662

Energía de Enlace Termoquímica obtenida a partir de d), (la -D)

415.5

Energía de Enlace Intrínseca obtenida a partir de c)

573.5

15

15

Sobre hibridación

r(pm)	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
2s	164	109	81	65	54	43	41	36
2p			84	64	52	44	38	34

**Numerical Hartree-Fock AO energies
(a.u., minus sign omitted):**

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
					15.666	20.680	26.382	32.772
1s	2.4777	4.7327	7.6953	11.3384	4	9	7	4
2s	0.1963	0.3093	0.4947	0.7121	0.9637	1.2504	1.5725	1.9304
2p			0.3099	0.4069	0.5087	0.6162	0.7300	0.8504

Essential Trends in Inorganic Chemistry, D.M.P. Mingos, Oxford Univ. Press, 1998

16

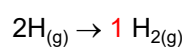
En el grupo

(pm)	R_{cov}	$r_{\text{max}} \text{ ns}$	$r_{\text{max}} \text{ np}$
C	77	65	64
Si	117	95	115
Ge	122	95	119
Sn	140	110	137
Pb	144	107	140

17

17

RESUMEN



Energética de los Compuestos covalentes

$$-D = \Delta U_D + U_z$$

-Energía de disociación

$$432 \text{ kJ/mol H}_2 + U_z (26. \text{ kJ/mol}) = 458 \text{ kJ/mol}$$

Ciclo Termodinámico con base en ΔH_f

	kJ/mol	
$\text{C}_{(s)} \rightarrow \text{C}_{(g)}$	715	ΔH_{atm}
$2 \text{H}_{2(s)} \rightarrow 4\text{H}_{(g)}$	218×4	$4 \Delta H_{\text{atm}}$
$\text{C}_{(g)} + 4\text{H}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_4(g)$	-1662	-D
$\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_4(g)$	-75	ΔH_f

18

18

RESUMEN	Energética de los Compuestos covalentes
$C^*(sp^3)(g) + 4H(g) \rightarrow CH_4(g)$	-2294
$C(g) + 4H(g) \rightarrow CH_4(g)$	-1662
$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g)$	1662
Energía de Enlace Termoquímica obtenida a partir de d), (la -D)	415.5
Energía de Enlace Intrínseca obtenida a partir de c) 573.5	

19

Tendencias importantes en E_{enlace} Ciclo Termodinámico con base en ΔH_f						
	kJ/mol	C	Si	Ge	Sn	Pb
$A_{(ee)} \rightarrow A_{(g)}$		715	452	372	301	197
$4 \{ \frac{1}{2} H_{2(g)} \rightarrow H_{(g)} \}$				872		
$A_{(g)} + 4 H_{(g)} \rightarrow AH_{4(g)}$		-1662	-1293	-1157	-1010	-819
$A_{(ee)} + 2 H_{2(g)} \rightarrow AH_{4(g)}$		-75	+31	+87	+163	+250
E_{A-H}	415.5	323.25	289.25	252.5	204.7	
		←				

Inorganic energetics, [Dasent, W. E.](#); New York : Cambridge University Press, 1982

20

Otro Ejemplo ACl_4

	kJ/mol	C	Si	Ge	Sn	Pb
$\text{A}_{(ee)} \rightarrow \text{A}_{(g)}$		715	452	372	301	197
$4 \{ \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)} \}$		484	484	484	484	484
$\text{A}_{(g)} + 4 \text{Cl}_{(g)} \rightarrow \text{ACl}_{4(g)}$		-1307	-1565	-1367	-1279	-974
$\text{A}_{(ee)} + 2 \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{ACl}_{4(g)}$		-107	-628	-510	-493	-298
$E_{\text{A-Cl}}^{\text{IV}}$		327 →	391 ←	342	320	244

21

Otro Ejemplo ACl_4

	kJ/mol	Ti	Zr	Hf
$\text{A}_{(ee)} \rightarrow \text{A}_{(g)}$		473	611	703
$2 \{ \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Cl}_{(g)} \}$			485	
$\text{A}_{(g)} + 4 \text{Cl}_{(g)} \rightarrow \text{ACl}_{4(g)}$		-1721	-1952	-2077
$\text{A}_{(ee)} + 2 \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{ACl}_{4(g)}$		-763	-856	-889
$E_{\text{A-Cl}}$		430 →	488	519

22

	kJ/mol	N	P	As	Sb	Bi	
1) $1/nA_n (ee) \rightarrow A (g)$		473	315	287	259	207	
2) $3 \{1/2 Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)}\}$				363			ACl_3
3) $A (g) + 3 Cl (g) \rightarrow ACl_{3(g)}$		-578	-957	-949	-937	-841	
5) $1/nA_n (ee) + 1/2 Cl_{2(g)} \rightarrow ACl_{3(g)}$		258	-279	-299	-315	-271	
E_{A-Cl}		<u>192.6</u>	<u>319</u>	<u>316.3</u>	<u>312.3</u>	<u>280.3</u>	
1) $1/nA_n (ee) \rightarrow A (g)$		473	315	287	259		
2) $3 \{1/2 H_{2(g)} \rightarrow H_{(g)}\}$				654			AH_3
3) $A (g) + 3 H (g) \rightarrow AH_{3(g)}$		-1173	-974	-741			
5) $1/nA_n (ee) + 1/2 H_{2(g)} \rightarrow AH_{3(g)}$		-46	-5	200			
$E_{A-H} \text{ (sin pares libres)}$		391	324.6	247			

23

23

$\frac{1}{2} \cdot N_2(g) + 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot X_2(ee) \rightarrow NX_3(g) \quad -131.4 \quad 258 \quad 248 \quad 272$
<p>ΔH_f de $NH_3-NH_{3(s)}$ es +146 kJ/mol, la de $NH_{3(ac)}$ es -80(-77) y la de $NH_4I_{(ac)}$ es -188</p>

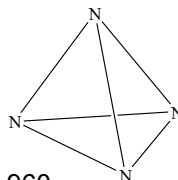
24

24

Enlaces múltiples

N_2 frente P_2

$N-N$ es débil por las repulsiones ente pares libres en la capa de valencia, pero $P\equiv P$ tiene repulsiones entre e del core

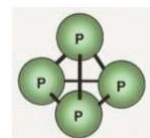


$$2 N\equiv N \quad 2(946) = 1892 > 6 N-N = 6 (160) = 960$$

4N 4N

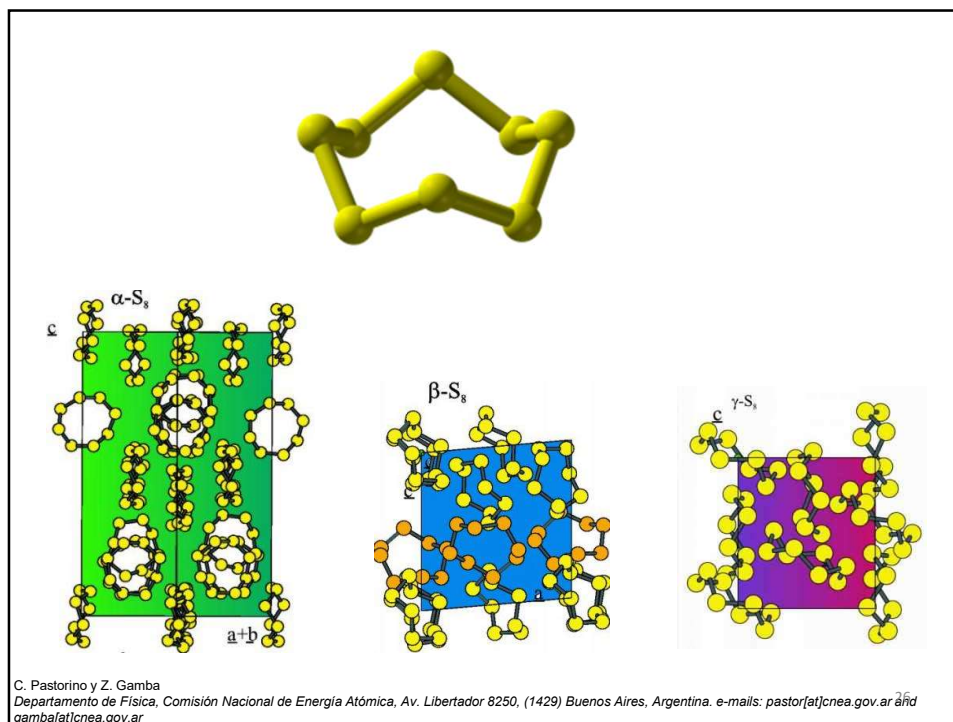
$$2 P\equiv P \quad 2(481) = 962 < 6 P-P = 6 (201) = 1206$$

4P 4P



25

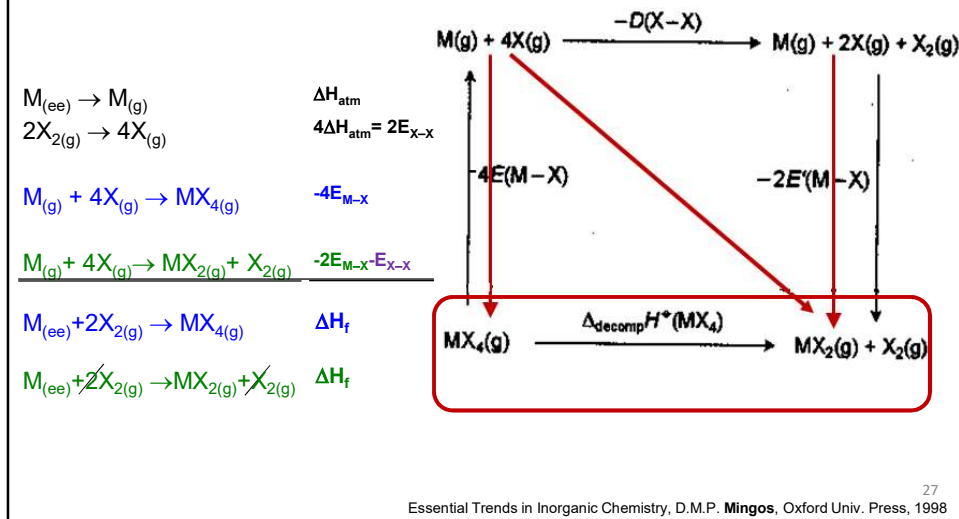
25



26

Efecto del par inerte

¿De qué depende que se alcance un estado de oxidación mayor?



27

Par inerte(PI): Existe un PI cuando hay resistencia a cambiar a un estado de oxidación mayor.

Los nuevos enlaces tienen que pagar el gasto que viene con el cambio de edo. oxidación. En muchos libros hablan de tendencias en la estabilidad de los estados de oxidación, pero ¿es realmente una tendencia?

	kJ/mol C	Si	Ge	Sn	Pb
$A_{(ee)} \rightarrow A_{(g)}$	715	452	372	301	197
$4 \{ \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)} \}$			484		
$A_{(g)} + 4 Cl_{(g)} \rightarrow ACl_{4(g)}$	-1307	-1565	-1367	-1279	-974
$A_{(ee)} + 2 Cl_{2(g)} \rightarrow ACl_{4(g)}$	-107	-628	-510	-493	-298
E_{A-Cl}^{IV}	327	391	342	320	244
$A_{(ee)} \rightarrow A_{(g)}$	715	452	372	301	197
$2 \{ \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)} \}$			242		
$A_{(g)} + 2 Cl_{(g)} \rightarrow ACl_{2(g)}$	-725	-862.6	-999	-929	-743
$A_{(ee)} + Cl_{2(g)} \rightarrow ACl_{2(g)}$	231.7±1.7*	-168.6*	-385	-386	-304
E_{A-Cl}^{II}	362.5	431.3	499.5	464.5	371.5

Essential Trends in Inorganic Chemistry, D.M.P. Mingos, Oxford Univ. Press, 1998

*Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 152921533

28

Efecto del par inerte

	kJ/mol	Si	Ge	Sn	Pb
1) $A_{(s)} \rightarrow A_{(g)}$		452	372	301	197
2) $4 \{ \frac{1}{2} I_{2(s)} \rightarrow I_{(s)} \}$				$107 \times 4 = 428$	
3) $A_{(g)} + 4 I_{(g)} \rightarrow AI_{4(g)}$		-1114	-1012	-934	-767
5) $A_{(s)} + 2 I_{2(s)} \rightarrow AI_{4(g)}$		-234	-212	-205	-142
$E_{A-I} (AI_4)$		278.5	253	233.5	≈192

1) $A_{(s)} \rightarrow A_{(g)}$	452	372	301	197
2) $2 \{ \frac{1}{2} I_{2(s)} \rightarrow I_{(g)} \}$			$107 \times 2 = 214$	
3) $A_{(g)} + 2 I_{(g)} \rightarrow AI_{2(g)}$		-850	-777	-616
5) $A_{(s)} + I_{2(s)} \rightarrow AI_{2(g)}$		-264	-262	-205
$E_{A-I} (AI_2)$		425	388.5	308

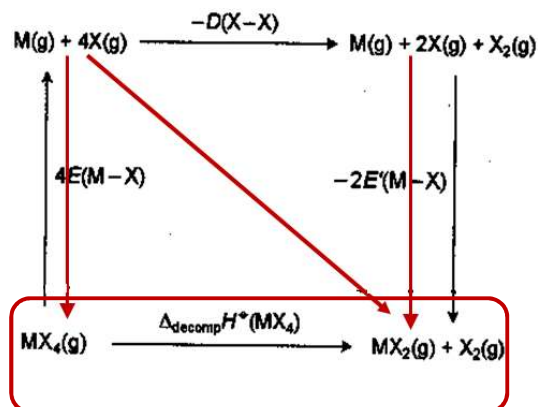
29
Essential Trends in Inorganic Chemistry, D.M.P. Mingos, Oxford Univ. Press, 1998

29

Efecto del par inerte

Retencia a cambiar a un estado de oxidación mayor

	Ge	Sn	Pb	kJ/mol
$AI_{4(g)} \rightarrow A_{(g)} + 4I_{(g)}$	1114	1012	934	D
$4I_{(g)} \rightarrow I_{2(g)} + 2 I_{(g)}$		-214 =		$-2\Delta H_{atm} = -E_{I-I}$
$A_{(g)} + 2 I_{(g)} \rightarrow AI_{2(g)}$	-850	-777	-616	-D
$AI_{4(g)} \rightarrow AI_{2(g)} + I_{2(g)}$	-52	-57	-63	ΔH_{dec}



30

30

¿Es realmente una tendencia? ¿Qué pasa con los otros grupos?

Para los grupos 15 y 16 no parece categórica la **tendencia** a no incrementar el edo. de oxidación, ni si quiera en los más pesados. Los halogenuros marcados del grupo 15 no existen

NF₅	PF ₅	AsF ₅	SbF ₅	BiF ₅	
NCl₅	PCl ₅	AsCl ₅ *	SbCl ₅	BiCl ₅	* inestable arriba de -50 °C
NBr₅	PBr ₅	AsBr₅	SbBr ₅	BiBr₅	
	SF ₆	SeF ₆	TeF ₆		Ej grupo 16, ΔH _f ^o kJ/mol
	-1209	-1029	-1318		

La fuerza de los enlaces no siempre logran la estabilización del edo. de oxidación deseado (Par inerte)

31

31

	kJ/mol S	Se	Te
1) $1/nA_{n(ee)} \rightarrow A_{(g)}$	278	207	192
2) $3 \{F_{2(g)} \rightarrow 2F_{(g)}\}$		79 x 3 = 237	
3) $A_{(g)} + 6 F_{(g)} \rightarrow AF_{6(g)}$	-1724	-1473	-1747
4) $1/nA_{n(ee)} + 3F_{2(g)} \rightarrow AF_{6(g)}$	-1209	-1029	-1318

E _{A-F} (AF ₆)	287.3	245.5	291.1
-------------------------------------	-------	-------	-------



32

32

Los grupos 17 y 18 el estado de oxidación más alto es más estable hacia abajo

	kJ/mol F	Cl	Br	I
1) $\frac{1}{2}A_{2(ee)} \rightarrow A_{(g)}$	79	121	112	107
2) $5 * \{\frac{1}{2}F_{2(g)} \rightarrow F_{(g)}\}$	79 x 5 = 395			
3) $A_{(g)} + 5 F_{(g)} \rightarrow AF_{5(g)}$		-710	-935	-1335
4) $\frac{1}{2}A_{2(ee)} + 5/2F_{2(g)} \rightarrow AF_{5(g)}$		-194	-428	-833
$E_{A-F}(AF_5)$		142x5	187x5	267x5

¿Y la entropía ?

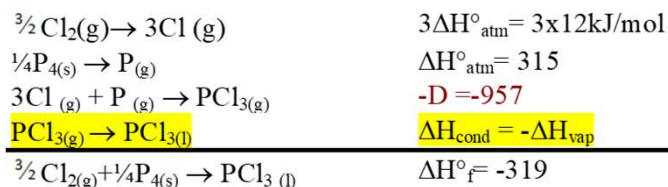
INTERHÁLOGENOS

33

33

CAMBIOS DE ESTADO

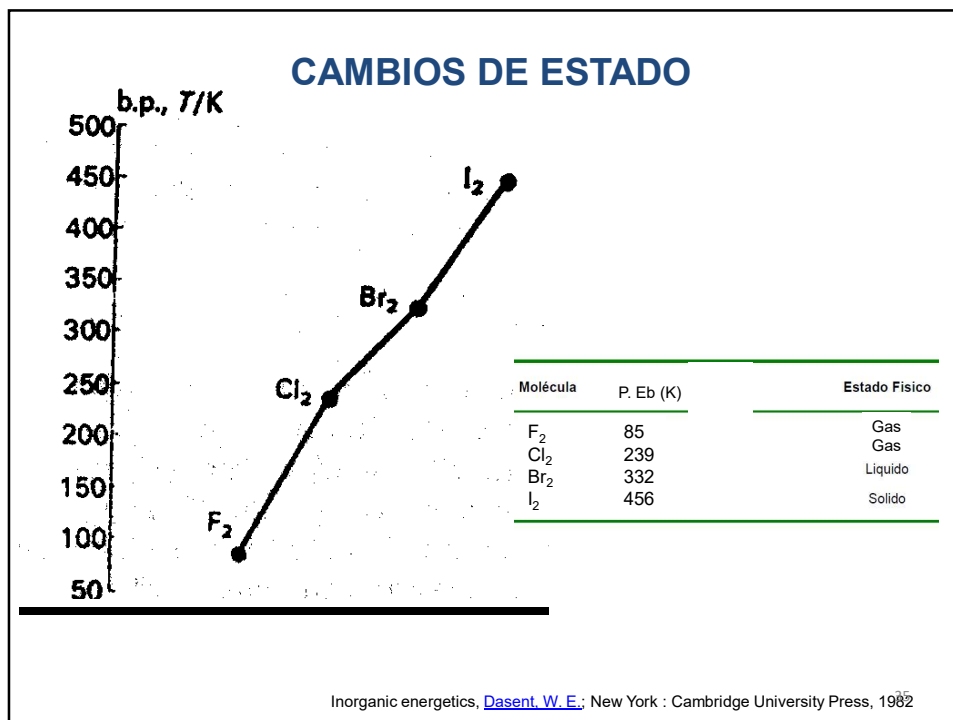
$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$



$$\Delta H_{vap} = T_{vap} \Delta S_{vap}$$

34

34

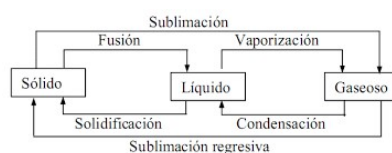


35

En general la $\Delta H^{\circ}_{\text{fus o eb}}$ depende fuertemente de las fuerzas intermoleculares (normalmente fuerzas de van der Waals)

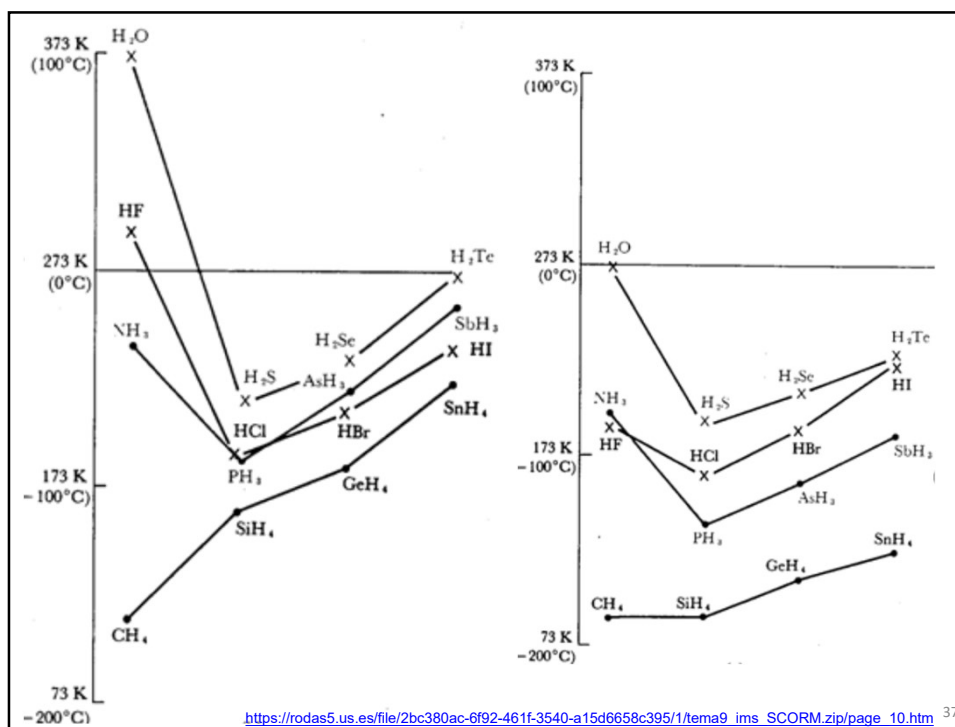
En cristales moleculares donde la molécula prevalece durante el cambio de estado, los valores máximos de $\Delta H^{\circ}_{\text{fus}}$ se registran para las moléculas más grandes y más polarizables como el I₂ o HgCl₂ (15.8 y 18 kJ/mol).

cuando no se trata de sólidos moleculares como el diamante (pf 3800), grafito (sublima a 3925), SiO₂ (pf 1986) BN (sublima 3300), en los que se deben romper enlaces covalentes.

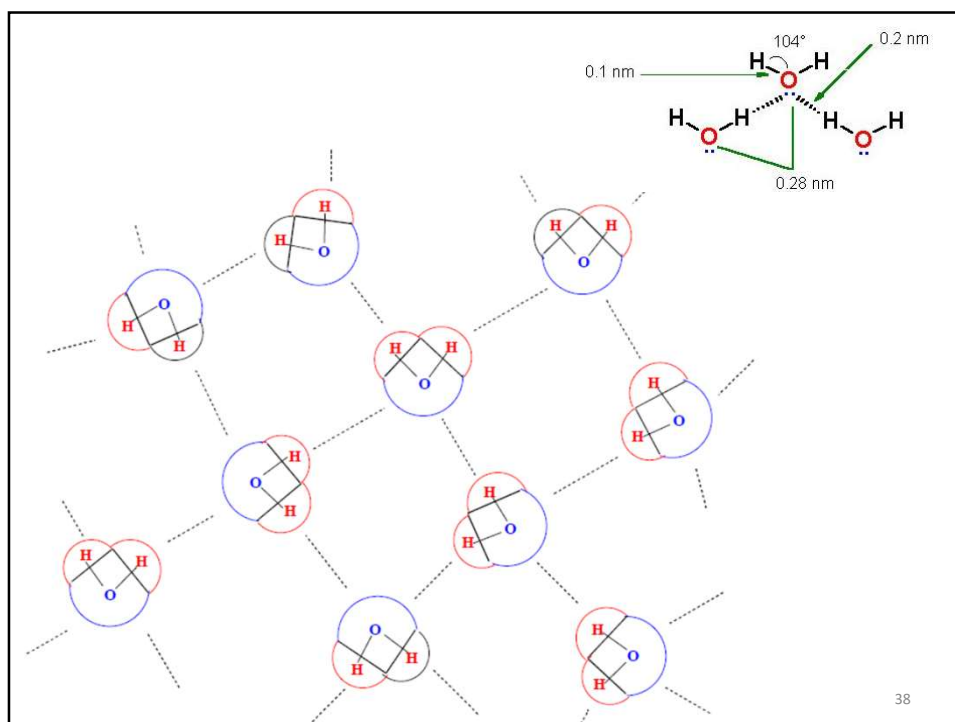


36

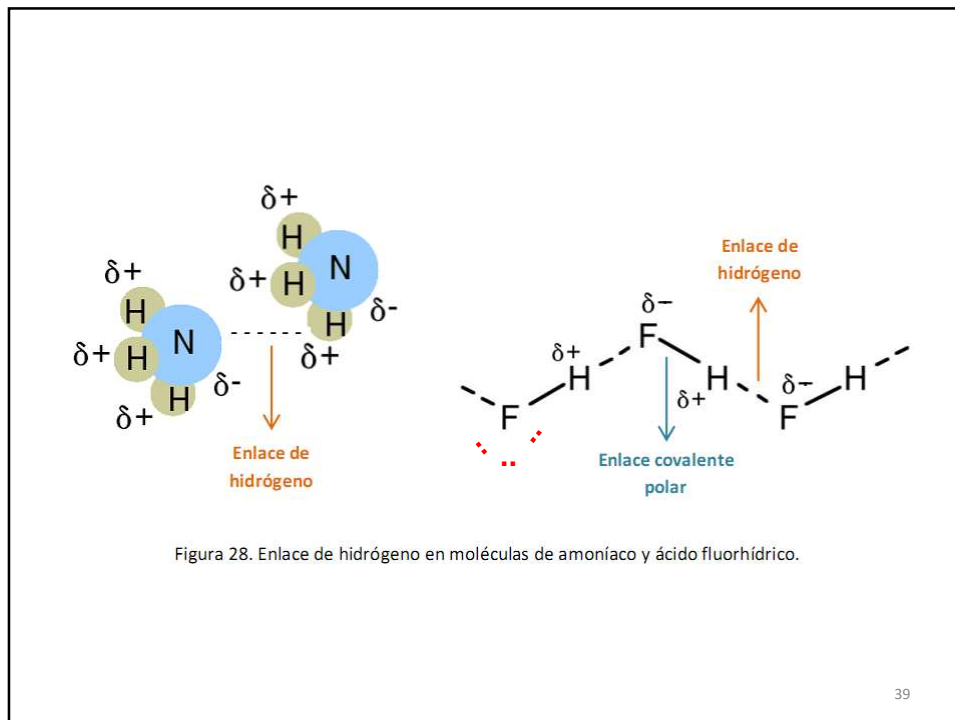
36



37



38



39

Tabla Comparación de las energías de enlace de H con las energías de enlaces covalentes kJ/mol

Enlace de Hidrógeno (····)		Enlace Covalente (—)
HS—H·····SH ₂	7	S—H 363
H ₂ N—H·····NH ₃	17	N—H 386
HO—H·····OH ₂	22	O—H 464
F—H·····F—H	29	F—H 565
HO—H·····O·	55	
F·····H·····F·	65	F—H 565

40

40

TIPOS DE INTERACCION		KJ/mol
ENLACE IONICO		700-4000
ENLACE COVALENTE	TRIPLE	800-1000
	DOBLE	500-700
	SENCILLO	200-500
METAL-LIGANTE		0-400
ión-dipolo		50-200
dipolo-dipolo		5-50
cación-pi		5-80
pi-pi		0-50
PUENTES DE H		15-65
Van der Waals simples		<5

Fuerzas intramoleculares:
el enlace

Fuerzas intermoleculares:
interacciones entre
moléculas

41

Compuesto	CH ₂ (CH ₃) ₂ Propano	O(CH ₃) ₂ Eter Dimetilico	CH ₃ CH ₂ OH Etanol
Tipo de Interacción	Dispersión	Orientación Inducción Dispersión	VW Puente H
Propiedad		VW	
Peso Molecular	44	46	46
Momento Dipolar/D	0	1,30	1,70
Densidad a 20°C/g.L ⁻¹	Gas (10 ⁻³)	Gas (10 ⁻³)	0,79
PF/°C	-187	-138	-117
PE/°C	-42	-24	78

42

Compuesto	Benceno	H ₂ O
Tipo de Interacción	Dispersión	VW Puente H
Propiedad		
Peso Molecular	78,1	18
Momento Dipolar/D	0,00	1,84
Punto de Ebullición/°C	80	100
Presión de Vapor a 20°C/Torr.	74,7	17,5

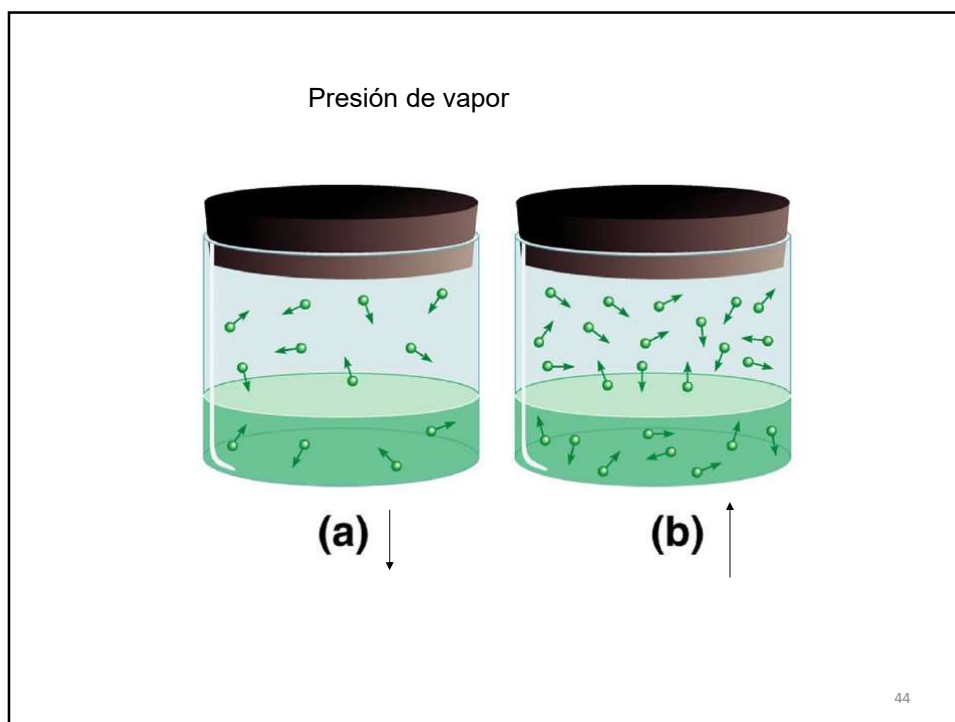
A

• π - π interaction

C

43

43



44

44

¿Fzas intermoleculares?

a. N₂ vs NOb. H₂S vs H₂Oc. H₂ vs F₂

¿Peb ?

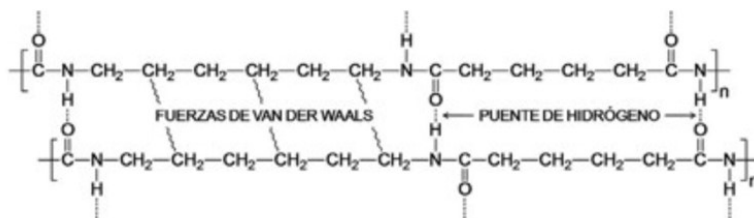
a. O₂ vs CO

b. HF vs HCl

c. CCl₄ vs CF₄NH₃ vs NCl₃

45

45



Fuerzas intermoleculares en una poliamida.

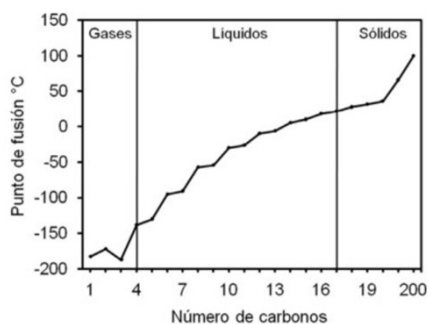
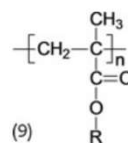


Gráfico 1. Variación de T_f de alcanos en función del PM.

Tabla 4. Efecto de la separación de las cadenas en la T_g.

Polimetacrilato	R	T _g (°C)
Poli(metil-metacrilato)	CH ₃	105
Poli(etil-metacrilato)	CH ₂ CH ₃	65
Poli(propil-metacrilato)	CH ₂ CH ₂ CH ₃	35



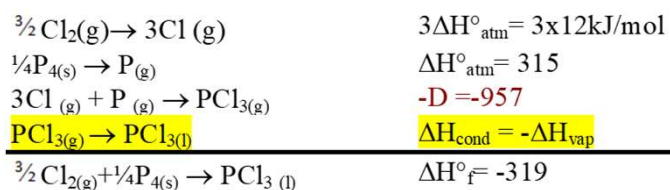
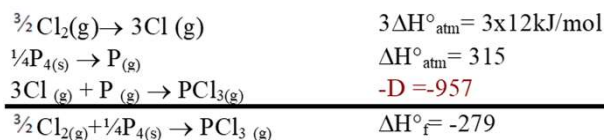
Educ. quím vol.21 no.4 México oct. 2010

46

46

CAMBIOS DE ESTADO

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$



$$\Delta H_{\text{vap}} = T_{\text{vap}} \Delta S_{\text{vap}}$$

47

47

CAMBIOS DE ESTADO

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

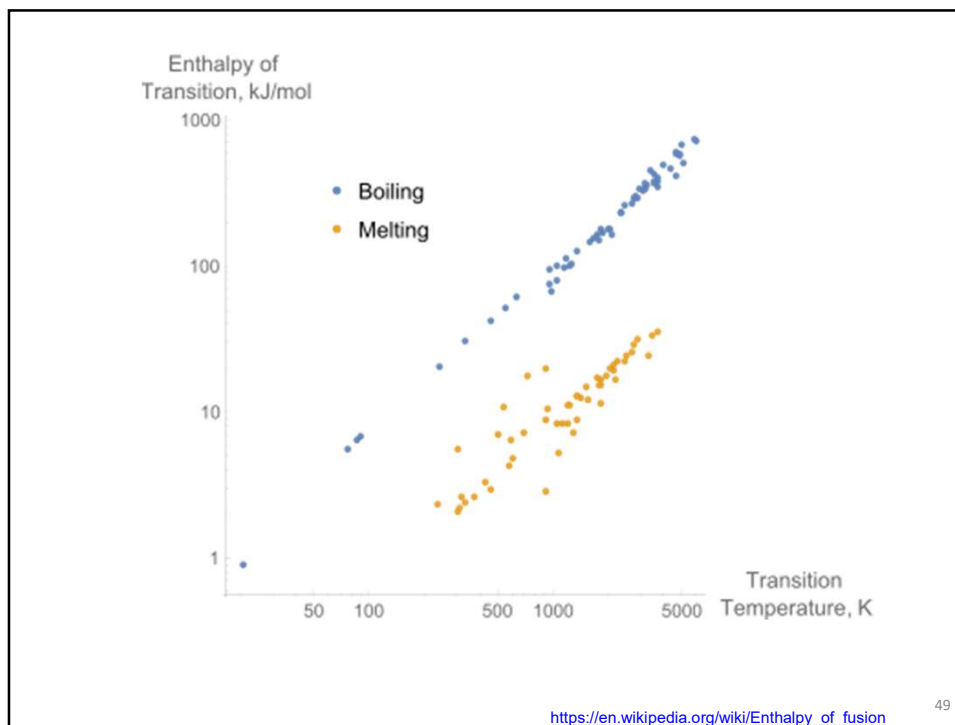
Regla de Trouton
vaporización

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{\text{b.p. (K)}} \simeq 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

ΔS_{vap} son considerablemente mayores a los de fusión, pero relativamente constantes, excepto para sustancias con bajos puntos de ebullición

48

48



49

CAMBIOS DE ESTADO

Fusión

Walden's Rule:

$$\Delta H_{\text{fus}} / T_{\text{fus}} \approx 13 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 54.4 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 28, No. 6, 1999

50

50

Table 28 Fusion and Vaporization Data for Molecular Substances

	<i>m.p./K</i>	ΔH_{fusion} /(kJ mol ⁻¹) <i>at m.p.</i>	ΔS_{fusion} /(J K ⁻¹ mol ⁻¹) <i>at m.p.</i>	<i>b.p./K</i>	ΔH_{vap} /(kJ mol ⁻¹) <i>at b.p.</i>	ΔS_{vap} /(J K ⁻¹ mol ⁻¹) <i>at b.p.</i>
HF	190	3.9	21	292	32.6	112
HCl	159	2.0	13	188	16.2	86
HBr	186	2.4	13	206	17.6	85
HI	222	2.9	13	238	19.7	83
H ₂ S	187	2.5	13	213	19	88
H ₂ Se	207	2.5	12	232	19	83
P ₄	317	2.5	8	553	52	94
PH ₃	139	1.1	8	185	14.6	79
SiH ₄	88	0.7	8	161	13	77
CCl ₄	250	2.5	10	350	30.0	86
MoF ₆	290	4.4	15	309	25	81
F ₂	53	1.6	30	85	6.3	74
Cl ₂	172	6.4	37	239	20.4	86
Br ₂	266	10.5	40	331	31.0	94
I ₂	387	15.8	40	456	41.7	91
PCl ₃	182	4.5	25	348	31	88
S ₈	392	10.0	26	763	63	83
SiCl ₄	203	7.7	38	330	28.7	87
GeCl ₄	223	7.7	34	356	30	83
SnCl ₄	240	9.2	38	387	34.9	86
TiCl ₄	250	9.4	38	410	36	88
HgCl ₂	550	18	32	577	59	102
BF ₃	144	4.2	29	172	19	112

51

51

Table 28 Fusion and Vaporization Data for Molecular Substances

	<i>m.p./K</i>	ΔH_{fusion} /(kJ mol ⁻¹) <i>at m.p.</i>	ΔS_{fusion} /(J K ⁻¹ mol ⁻¹) <i>at m.p.</i>	<i>b.p./K</i>	ΔH_{vap} /(kJ mol ⁻¹) <i>at b.p.</i>	ΔS_{vap} /(J K ⁻¹ mol ⁻¹) <i>at b.p.</i>
AsF ₃	267	10.4	39	331	30	90
AsCl ₃	257	10	39	403	31	78
SO ₂	197	7.4	38	263	25	95
B ₂ H ₆	108	4.5	41	180	14.3	79
OsO ₄	313	14.3	46	403	39.5	98
Ni(CO) ₄	254	13.8	54	315	29	93
Fe(CO) ₅	252	13.6	54	378	37	99
Fe(CO) ₂ (NO) ₂	291	10.5	36	383	38.3	100
Fe(C ₃ H ₅) ₂	459	23.0	50	522	47	96
Pb(CH ₃) ₄	243	10.8	44	376	38.0	101

52

52

Entropía

Ec. de Kubaschewski, Evans y Alcock

A) Moléculas diatómicas gaseosas

$$S^{\circ}_{298} = 225 + 0.18M - 1004(M^{-1})$$

Excepto hidruros

53

Inorganic energetics, [Dasent, W. E.](#); New York : Cambridge University Press, 1982

53

IF

M=145.9

	kJ/mol
1) $\frac{1}{2}I_2 (ee) \rightarrow I (g)$	107
2) $\frac{1}{2}F_2(g) \rightarrow F(g)$	79
3) $I (g) + F (g) \rightarrow IF(g)$	-278
4) $\frac{1}{2}I_2(ee) + \frac{1}{2}F_2(g) \rightarrow IF(g)$	-92 ΔH°_f

$$\Delta S^{\circ}_f = S^{\circ}_{298} IF_{(g)} - \frac{1}{2}S^{\circ}_{298} F_2 - \frac{1}{2}S^{\circ}_{298} I_2$$

$$S^{\circ}_{298} = 225 + 0.18(145.9) - 1004(145.9^{-1})$$

$$= 225 + 26.26 - 6.9 = 244.4$$

$$S^{\circ}_{298} = 244.4 \text{ J/molK}$$

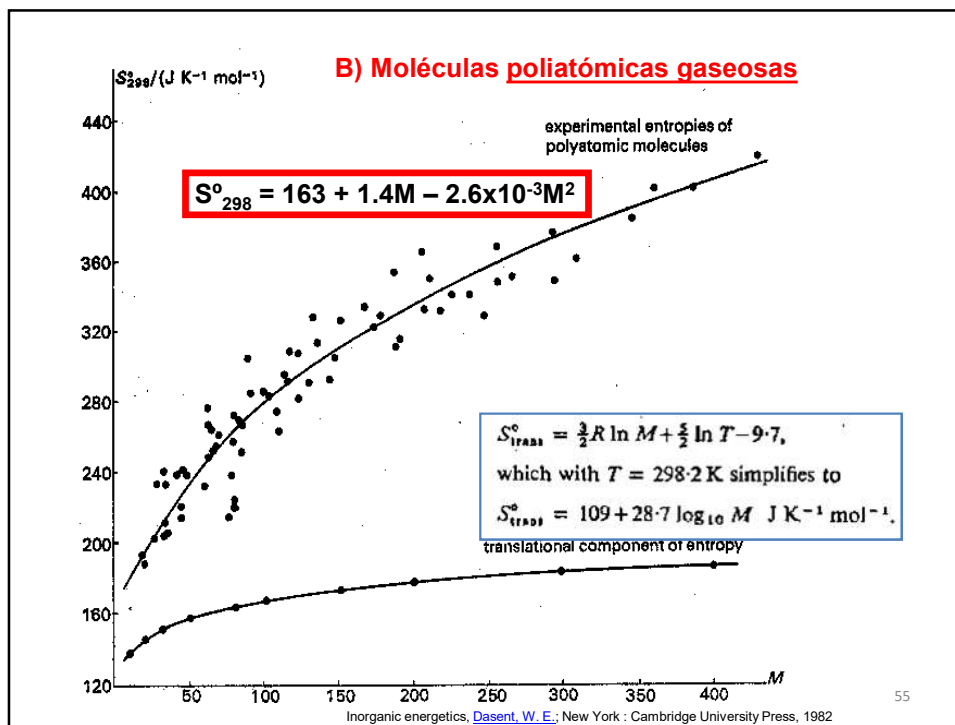
$$\Delta S^{\circ}_f = 244.4 - (101) - (58) = 85 \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta G^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_f - T\Delta S^{\circ}_f$$

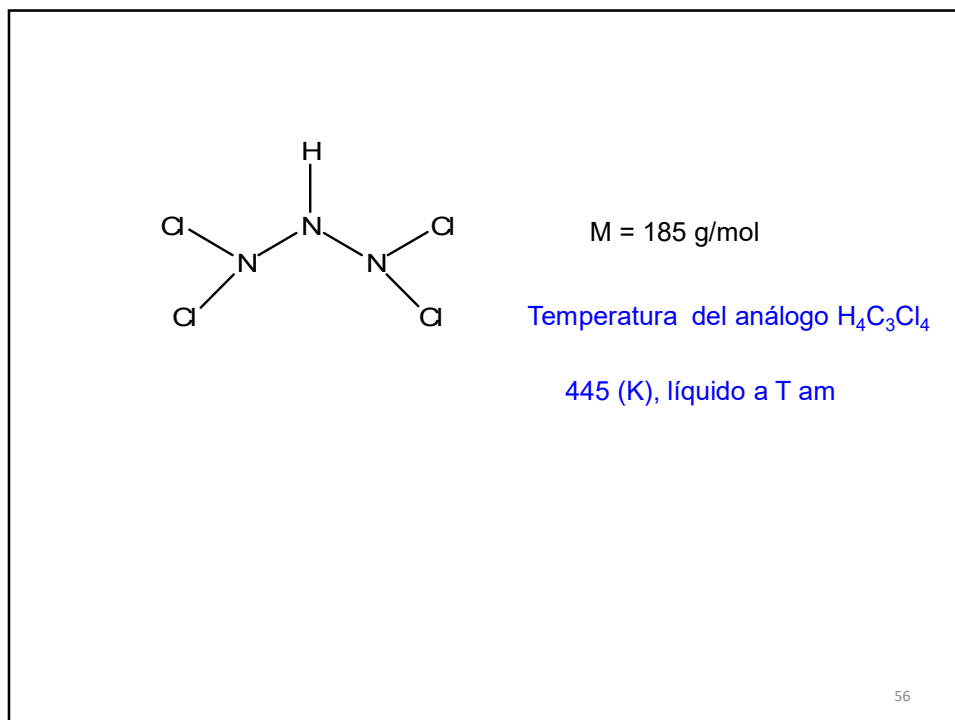
$$\Delta G^{\circ}_{f 298} = -92 - 298(-0.085) = -66.67 \text{ kJ/mol}$$

54

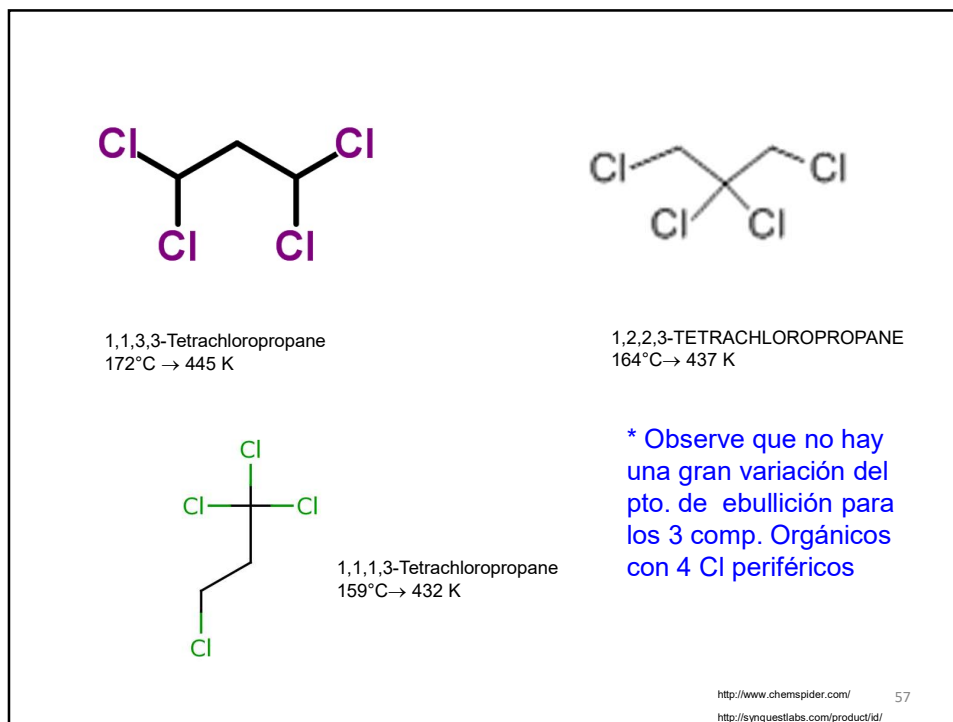
54



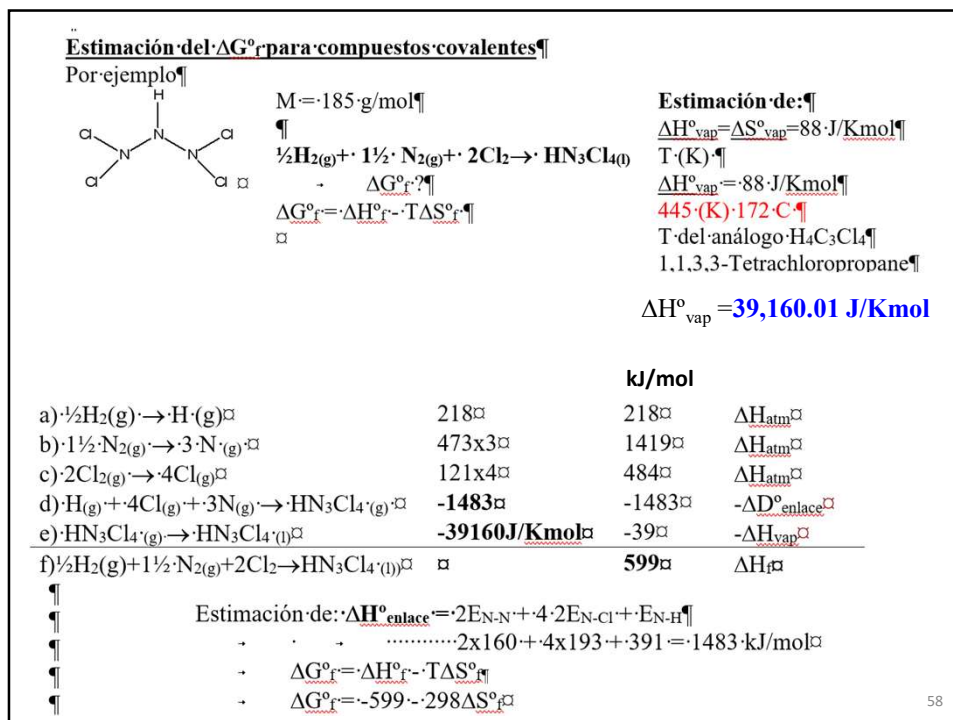
55



56



57



58

Estimación del ΔS°_f

Para conocer ΔS°_f de un compuestos covalentes $AnBmCx$ es necesario saber la entropía del comp. y también la de cada elemento en su estado estándar.

Para moléculas poliatómicas gaseosas de M menor a 750 g/mol:

$$S^{\circ}_{298} = 163 + 1.4M - 2.6 \times 10^{-3} M^2$$

(para la contribución de entropía translacional $S^{\circ}_{298} = 109 + 28.7 \log M - 2.6 \times 10^{-3} M^2$)

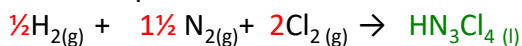
Ej. para $HN_3Cl_4(g)$

$$S^{\circ}_{298} = 163 + 1.4(185) - 2.6 \times 10^{-3}(185)^2 = 333.01$$

$$\text{Pero para } S^{\circ}_{298} HN_3Cl_4(l) = 333 - 88 = 245 \text{ J/Kmol}$$

(88 CAMBIO DE ESTADO, el promedio que usamos para la regla de Trouton)

Entonces para:



$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ}_f &= S^{\circ}_{298} HN_3Cl_4(l) - \frac{1}{2} S^{\circ}_{298} H_2 - 1\frac{1}{2} S^{\circ}_{298} N_2 - 2 S^{\circ}_{298} Cl_2 \\ &= 245 - \frac{1}{2}(65 \times 2) - 1\frac{1}{2}(95.8 \times 2) - 2(111.5 \times 2) \\ &= -553 \text{ J/Kmol} \end{aligned}$$

Entonces para $HN_3Cl_4(l)$

$$\Delta G^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_f - T \Delta S^{\circ}_f$$

$$\Delta G^{\circ}_f = 599 - 298(-0.553) = 763.8 \text{ kJ/mol}$$

59

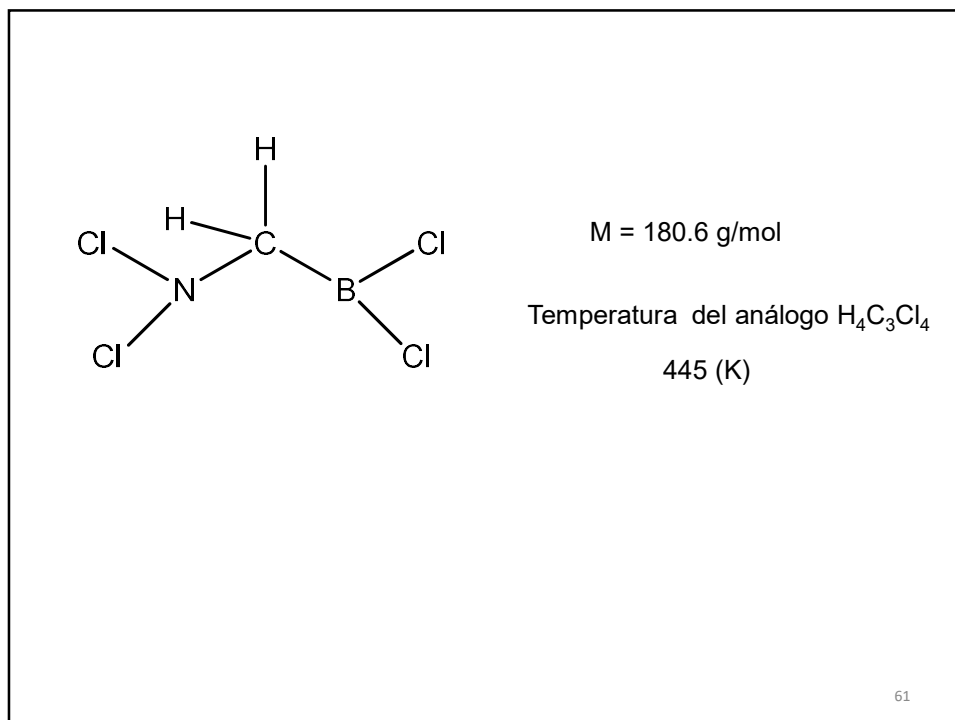
59

Entropía por elemento J/Kmol

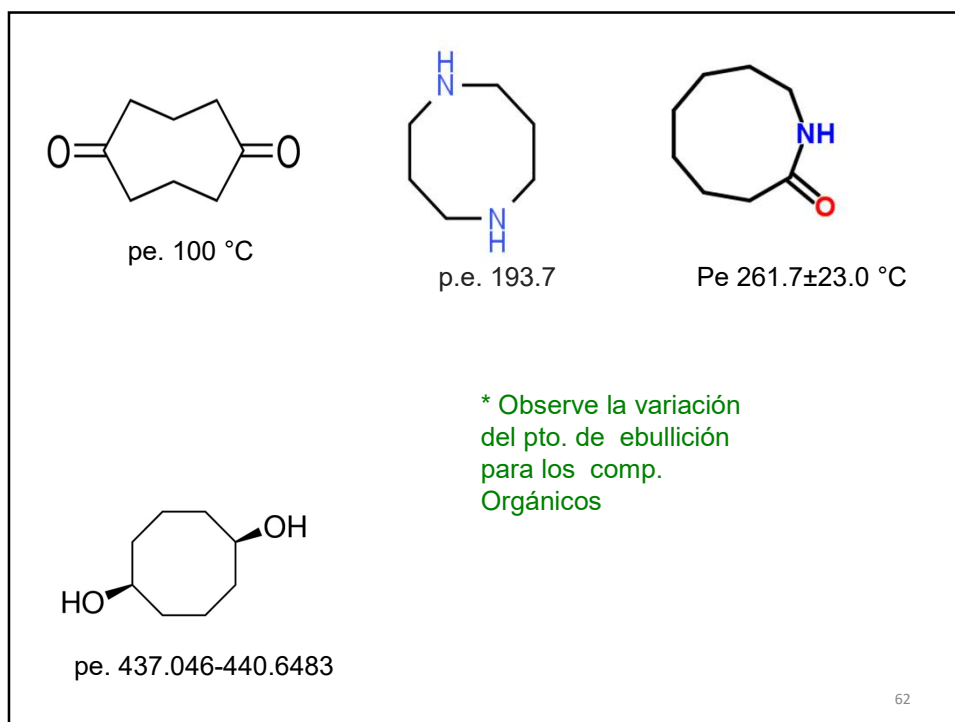
	H																		He
	65.3	126																	126
Li	Be	B										C	N	O	F				Ne
28.2	9.5	5.9										5.7	95.8	102.5	101.4				146.5
													191.5						
Na	Mg	Al										Si	P	S	Cl	Ar			
51.2	32.7	28.3										18.9	44	31.9	111.5	154.6			
															223				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
64.2	41.6	38	30.5	29.3	23.8	32.0	27.2	30.0	30.0	33.3	41.6	41	42	35	42.4	76	163.9		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
76	52	44	39.0	36.5	28.6		29	32	37.8	42.7	51.8	58	51.4	45.7	49.7	58.1	170		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
84.3	67	57	45.6	41.5	33.5	37	33	36	41.6	47.4	76.0	64.2	64.8	56			176		
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U														
			53.4		50.3														

60

60



61



62