

TEMA 3: Termoquímica

1	Introducción.....	1
2	Definiciones básicas:.....	2
3	Energía interna, calor y trabajo.	4
3.1	Energía interna	4
3.2	Calor.....	5
3.3	Trabajo.....	6
4	Primer Principio.....	7
4.1	Aplicaciones del primer principio.	9
4.1.1	Proceso a T=cte:.....	9
4.1.2	Proceso a V=cte:	9
4.1.3	Proceso a p=cte:	9
4.1.4	Relación entre Q_p y Q_v (entre ΔU y ΔH)	10
5	Entalpía de una reacción	11
5.1	Diagramas entálpicos.	11
5.2	Ecuaciones termoquímicas:.....	11
5.3	Entalpía estándar de reacción	12
6	Métodos para hallar la entalpía de una reacción:	14
6.1	Método calorimétrico (experimental).....	14
6.2	Ley de Hess.....	15
6.3	Entalpía estándar de formación.	16
6.3.1	Cálculo de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación.	16
6.4	Entalpías de enlace:.....	17
7	SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA. ENTROPIA.....	18
7.1	Energía libre de Gibbs.....	21
7.2	Energía libre estándar y energía libre estándar de formación.....	23
7.2.1	Cálculo de ΔG^0 de una reacción a partir de datos tabulados.	24
8	EJERCICIOS PARA CLASE	25

1 Introducción.

La **Termodinámica** (del griego $\theta\epsilon\rho\mu\omicron$, termo, que significa "calor" y $\delta\acute{\upsilon}\nu\alpha\mu\omicron\varsigma$, dynamos, que significa "fuerza") estudia los **intercambios de energía que acompañan a las reacciones químicas**. Es un hecho experimental que en toda reacción química hay una variación de energía, manifestada normalmente por la emisión o absorción de calor. Como ejemplo de las primeras podemos pensar en las reacciones de combustión o la reacción de tipo redox entre el CuSO_4 y el Zn, realizada en el laboratorio de 4º de la ESO. En ese mismo laboratorio también se realiza, como ejemplo de reacción que absorbe calor del medio, por lo que enfría las paredes del recipiente, la que ocurre entre el $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y el NH_4NO_3 .

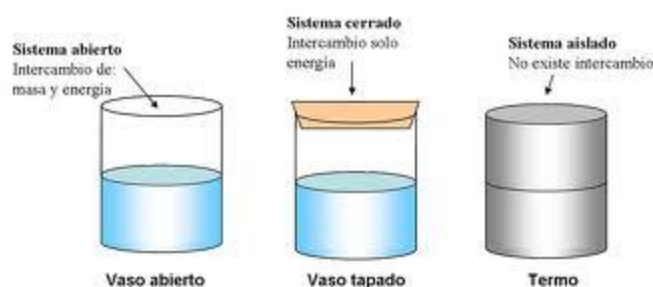
La termodinámica está basada, esencialmente en solo **3 postulados** o principios (aunque se suele hablar también de un principio cero, en el que se introduce el concepto de temperatura). Estos **axiomas** no se deducen, pero de ellos, por razonamientos lógicos, matemáticos, se derivan relaciones entre las **magnitudes macroscópicas**, es decir, variables que se refieren a un gran conjunto de partículas (por ejemplo, volumen, presión, temperatura, calores específicos, entalpía,...) y que son **observables, medibles**. La validez de estas relaciones se puede comprobar experimentalmente, y con ello la de los principios.

La termodinámica es una **teoría macroscópica**, no hace falta tener en cuenta para nada la estructura atómica y molecular de la materia. Esta característica le confiere una gran fiabilidad. Podría ser falsa la existencia de los átomos pero la termodinámica no cambiaría sus principios, ya que no se deducen teóricamente sino de la experiencia. Existe una rama de la física y la química, denominada **Termodinámica estadística**, que llega a las ecuaciones macroscópicas partiendo de consideración microscópicas (el desorden o n° de microestados posibles)¹.

2 Definiciones básicas:

SISTEMA MATERIAL: Como ya se ha estudiado en curso anteriores, un **sistema material** (o simplemente sistema) es una parte del universo que elegimos para su estudio y que está separada del resto (que denominaremos exterior) por paredes reales o imaginarias. En un proceso químico el sistema serían los reactivos y los productos. Los sistemas termodinámicos pueden ser:

- **Abiertos**, en este caso intercambian con los alrededores materia y además energía. Son la mayoría de los sistemas que pueden observarse en la vida cotidiana. Ejemplo: la combustión del gas butano al aire libre.
- **Cerrados**, cuando sólo intercambian energía (en forma de calor o trabajo). Su masa permanece constante, no entra ni sale materia. Ejemplo: un vaso tapado o la neutralización del ácido nítrico con hidróxido sódico. Se forma nitrato sódico y agua, que permanecen en el matraz de reacción, pero éste se calienta y calienta su alrededor. Al no producirse intercambio de materia con el exterior se puede considerar "cerrado" aunque el vaso de precipitados este abierto.
- **Aislados**, cuando no intercambian con el exterior ni materia ni energía. Ejemplo: termo de café.

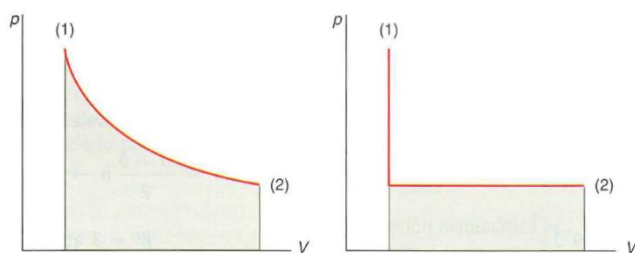


FUNCIONES DE ESTADO: El **estado de un sistema**, en termodinámica, es cada una de las posibles situaciones en las que puede encontrarse el mismo y viene definido por los valores de todas sus propiedades macroscópicas importantes, por ejemplo, composición, temperatura, presión, volumen, etc. Por ejemplo, un estado de un sistema puede ser 20 g de O_2 gas a 273 K y 1 atm. Esos valores definen unívocamente el estado del sistema, no hay confusión, no hay otro igual. Si cambiamos T o p, cambia el estado del sistema. Se dice que la presión (p), el volumen (V) y la temperatura (T) son **funciones de estado**, es decir, propiedades que

¹ El padre de la termodinámica estadística es Boltzmann (1844-1906), con su famosa ecuación $S = k \ln \Omega$ (o $S = k \ln W$), grabada a modo de epitafio en su tumba de Viena. S es la entropía, que estudiaremos luego, k es la constante de Boltzmann, de valor $R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K y Ω o W tiene que ver con el n° de microestados posibles de un sistema.

determinan el estado del sistema, sin importar cómo se haya alcanzado ese estado. En otras palabras, cuando cambia el estado de un sistema, la magnitud del cambio de cualquier función de estado depende únicamente del estado inicial y final del sistema y no de cómo se efectuó dicho cambio². Como vemos no es necesario especificar todos los valores de todas las posibles funciones de estado, ya que están relacionadas entre sí. En nuestro ejemplo podríamos hallar el volumen como $V=nRT/p=14$ L. Entre las variables de estado de un sistema se puede encontrar una relación, denominada **ecuación de estado**, que las relaciona entre sí. En el caso de un gas ideal, lo acabamos de recordar, esta relación es $pV=nRT$, donde R es la constante universal de los gases, de valor $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

Veamos si p y V son funciones de estado con un sencillo ejemplo: Si tenemos un gas a 2 atm, 300 K y 1 L (estado inicial) y realizamos un proceso a temperatura constante (**isotermo**, $T=\text{constante}$, primera gráfica de las dibujadas abajo), en donde la presión del gas disminuye a 1 atm. De acuerdo con la ley de Boyle ($p_1V_1=p_2V_2$), su volumen debe haber aumentado a 2 L. Entonces, el estado final corresponde a 1 atm, 300 K y 2 L. Si en vez de hacer este proceso isotermo entre el estado 1 y 2 hacemos 2 transformaciones, una **isócara** ($V=\text{constante}$, Ley de Gay-Lussac, $p_1/T_1=p_2/T_2$, la línea vertical de la segunda gráfica) llegaríamos a un estado intermedio, hasta 1 atm, 1 L y 150 K, y posteriormente un segundo proceso **isóbaro** ($p=\text{constante}$, Ley de Charles, $V_1/T_1=V_2/T_2$, línea horizontal de la segunda gráfica) llegaríamos a un estado caracterizado por 1 atm, 300 K y 2 L, igual que con el único proceso isotermo inicial. La variación de volumen entre los estados inicial y final es $\Delta V=V_f-V_i=2 \text{ L}-1 \text{ L}=1 \text{ L}$



Por tanto, el volumen de un gas es una función de estado. De manera similar podemos demostrar que también la presión y la temperatura son funciones de estado.

Las variables termodinámicas se pueden clasificar en:

- **Extensivas:** aquellas cuyo valor depende de la cantidad total de materia que tiene el sistema.
- **Intensivas:** aquellas cuyo valor es independiente de la cantidad de materia del sistema.

Un buen método para saber si una variable es extensiva o intensiva consiste en dividir mentalmente el sistema en dos mitades, si la propiedad no cambia de valor (ej: T), será intensiva, mientras que si se reduce a la mitad será extensiva (ej: m, V). Son intensivas: presión, temperatura, densidad, composición... y son extensivas: volumen, masa, y otras como energía interna, entalpía, energía libre, entropía... Curiosamente si dividimos 2 extensivas como m y V entre si se obtiene la densidad, $d=m/V$, intensiva.

En termodinámica sólo se estudian los **estados de equilibrio**. Un sistema está en equilibrio cuando no varía apreciablemente con el tiempo (es decir, sus variables macroscópicas), En una reacción química diremos que se ha alcanzado el equilibrio cuando no varíe con el tiempo la concentración de los reactivos ni de los productos (aunque internamente moléculas de reactivos se transformen en producto y moléculas de

² El concepto de función de estado en termodinámica es muy semejante al de energía potencial en física. Cuando una fuerza es conservativa (ejemplo, la fuerza gravitatoria) el trabajo que dicha fuerza realiza cuando un cuerpo se desplaza desde un punto A a un punto B no depende del camino seguido y para hallarlo se puede definir una función denominada energía potencial (en nuestro ejemplo, energía potencial gravitatoria), tal que el trabajo es igual a la energía potencial inicial menos la final, independientemente de que el cuerpo caiga en línea recta o por un plano inclinado.

producto se descompongan en reactivos, pero a idéntica velocidad y por eso no apreciamos variaciones macroscópicas).

Los procesos o transformaciones termodinámicas se pueden clasificar en:

- **Reversibles:** Si el proceso transcurre a través de una sucesión (infinita) de estados de equilibrios, de tal forma que en cualquier momento, variando infinitesimalmente las condiciones, se puede volver a la situación inicial. Es difícil encontrar en la vida corriente situaciones reversibles, ya que es básicamente un concepto ideal. Se puede asimilar a un gas encerrado en un émbolo sujeto por un peso de arena. Si vamos quitando granos la expansión del gas será reversible, pues ocurrirá muy lentamente y colocando los granos quitados podremos volver al estado inicial.
- **Irreversible:** Cuando el proceso no tiene vuelta atrás y aunque volvamos a poner las condiciones iniciales el sistema no vuelve a la misma situación. No ocurre a través de estados de equilibrio. La mayoría de los procesos naturales son irreversibles. Ej: Cuando colocamos unos cubitos en agua se fundirán y aunque volvamos a 0°C se congelará todo el agua, no se formarán los cubitos.

Para entender mejor el concepto de reversibilidad, se puede pensar en lo que pasa al coger un palo fino con las manos y empezar a doblarlo. Si lo hacemos muy poco a poco y lentamente, cuando lo soltemos volverá a su posición inicial sin que nada delate ningún cambio (proceso reversible). Si lo hacemos violentamente, o el palo se parte o queda irremisiblemente doblado; no puede regresar a la forma inicial (proceso irreversible).

Por último, definiremos **proceso espontáneo** como aquel que sucede por sí mismo en unas determinadas condiciones, espontáneamente, sin necesidad de hacer nada más. Veremos al final del tema que se puede definir como aquel proceso en el que se libera energía libre ($\Delta G < 0$). En principio podría parecer que sólo los exotérmicos serán espontáneos, pero los hay endotérmicos que también son espontáneos (por ejemplo, la fusión del hielo)

3 Energía interna, calor y trabajo.

Después de las definiciones anteriores es momento de preparar el primer principio y para ello necesitamos conocer un poco las 3 magnitudes que aparecen en él: Energía interna (U), trabajo (W) y calor (Q)

3.1 Energía interna

La energía de un sistema se puede clasificar en **externa** e **interna**:

- La **energía externa** es aquella que tiene el sistema, considerado como una entidad, a causa de su posición (potencial) o su velocidad (cinética) con respecto a la tierra, en nuestro caso. Esta energía es la estudiada en la mecánica, parte de la física.
- La **energía interna** de un sistema, **U**, que es la que tiene debida a los movimientos y las posiciones relativas de las partículas que las forman. Será, por tanto, la suma de todas las energías contenidas en dicho sistema. En un sistema gaseoso será la suma de los términos debidos a la energía cinética de las moléculas, que se trasladan, vibran sus enlaces y rotan (energías de traslación, rotación y vibración), y la energía potencial está determinada por las fuerzas de atracción entre los electrones y los núcleos, por las fuerzas de repulsión que existen entre los electrones y entre los núcleos de moléculas individuales, así como por la interacción entre las moléculas, y hasta términos debidos a las fuerzas nucleares. Simplificadamente se podría escribir como: $U = E_{\text{traslación}} + E_{\text{rotación}} + E_{\text{vibración}} + E_{\text{eléctrica}} + E_{\text{nuclear}}$

Esta energía interna U y sus cambios en la reacción química, es la única que estudia la termodinámica.

La energía interna de un sistema (U) es una función de estado, y por simple inspección de la fórmula anterior nos podemos imaginar que no podemos conocer **su valor absoluto** exactamente, pero lo que sí podemos

averiguar es cuál es su variación cuando en el sistema se produce una transformación. A esta variación la denominaremos **variación de energía interna (ΔU)**. Un símil para entender esta situación puede ser el de un pozo de agua: No podemos conocer la cantidad de agua que contiene, pero si el agua que sacamos o metemos en él.

3.2 Calor.

Calor (Q) es la energía que se transfiere de un cuerpo más caliente a otro más frío, o si abstraemos un poco más la idea, el calor es la energía transferida entre un sistema y su entorno debida a la diferencia entre sus temperaturas. En una combustión con llama, el calor fluye de la llama, más caliente, hacia el exterior. En una reacción endotérmica, como la vista al principio³, el calor pasa del exterior al recipiente de la reacción, enfriándose el matraz. La energía, en forma de calor, pasa desde el cuerpo más caliente (con una temperatura más alta) hasta el cuerpo más frío (con una temperatura más baja) ocurriendo la transferencia de calor hasta que ambos cuerpos se encuentren en **equilibrio térmico** (ejemplo: una bebida fría dejada en una habitación se entibia). A nivel molecular, las moléculas del cuerpo más caliente ceden energía cinética a través de colisiones a las moléculas del cuerpo más frío. La energía térmica se transfiere, es decir, el calor "fluye" hasta que se igualan los valores medios de las energías cinéticas moleculares de los dos cuerpos; hasta que las temperaturas se igualan. El calor, como el trabajo, describe la energía en tránsito entre un sistema y sus alrededores.⁴No debemos confundir Q con temperatura, T. **La temperatura** es una propiedad física intensiva, escalar (no vectorial), que indica el estado térmico de un sistema⁵. La diferencia de temperatura entre los dos sistemas, que están en contacto térmico, determina un flujo de calor en la dirección del sistema más frío, alcanzando el equilibrio térmico. Un ejemplo: Si tenemos 1 L de agua a 80° C o 200 L de agua a la misma temperatura, es evidente que el segundo nos proporcionará más cantidad de calor si queremos calentarnos con él, aunque ambos tienen igual temperatura (El segundo tiene más U) y si les ponemos en contacto no pasará calor entre ellos, estarán en equilibrio térmico.

La transferencia de calor puede causar:

- Una variación de temperatura
- Un cambio en el estado de la materia

Es razonable esperar que la cantidad de calor, Q, que hace falta para modificar la temperatura de una sustancia dependa de:

- Cuánto deba cambiar la temperatura
- La cantidad de sustancia
- La naturaleza de la sustancia (tipo de átomos o moléculas).

La cantidad de calor necesaria para modificar un grado la temperatura de un sistema se llama **capacidad calorífica del sistema**. Si el sistema es un mol de sustancia, se puede utilizar el término **capacidad calorífica molar**. Si el sistema es un gramo de sustancia, se utiliza el término de capacidad calorífica específica o más

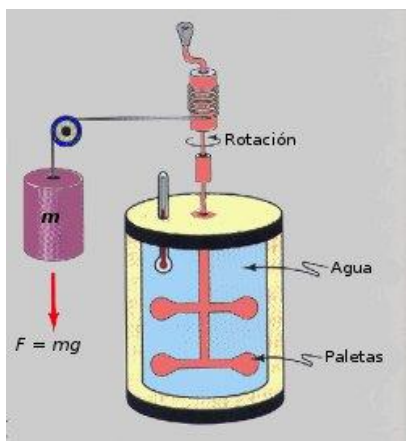
³ Entre el $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y el NH_4NO_3

⁴ Aunque habitualmente utilizamos expresiones como "se pierde calor" o "tener calor", no debe pensar que estas afirmaciones significan que un sistema contiene calor. El calor es energía intercambiada entre sistema y exterior. Así, una manta es un aislante, algo que impide o al menos dificulta el paso del calor de una parte a otra. Si cubrimos un hielo con una manta tardará más en derretirse, en contra de lo que algunos puedan pensar que la "manta da calor".

⁵ El principio cero de la termodinámica afirma que si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, entonces ambos están en equilibrio térmico entre sí (los tres, en realidad). Es una especie de "propiedad transitiva" del equilibrio térmico. Si $T(A)=T(C)$ y $T(B)=T(C)$, entonces $T(A)=T(B)$. Este principio se utiliza para realizar una medición de la temperatura, entendida como una propiedad que determina si un sistema está en equilibrio térmico con otros.

frecuentemente **calor específico**. Ambos se suelen denominar como c , pero se distinguen por sus unidades. Por tanto, $Q=mc\Delta T$ o $Q=nc\Delta T$ (según sea uno y otro), siendo m la masa (y c será el calor específico) o n el nº de moles (y c_{molar} será el calor específico molar) y ΔT es la variación de temperatura, que puede hacerse en K o en °C, ya que son escalas con diferente origen pero igual "tamaño" del grado. Vemos que si el sistema se calienta ($\Delta T > 0$) el Q es positivo (recibe calor) y si se enfria ($\Delta T < 0$) el Q es negativa (desprende calor).

Históricamente, la cantidad de calor necesaria para modificar un grado centígrado la temperatura de un gramo de agua fue llamada **caloría** (cal). La caloría es una unidad de energía pequeña y la unidad kilocaloría (kcal) ha sido también ampliamente utilizada⁶. La unidad SI para el calor es simplemente la unidad SI de energía básica, el julio (J). Por tanto, $c(\text{H}_2\text{O líquido})=1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ o $c_{\text{molar}}(\text{H}_2\text{O líquido})=18 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$.



El equivalente entre caloría y J lo estableció Joule con la máquina de la derecha, que transforma la energía potencial de una masas conocida situada a una altura conocida $E_{\text{potencial}}=mgh$ (en J) en calor que transmite al agua contenida en el recipiente interior, que aumenta su temperatura Δt ($Q=mc\Delta t$, en calorías, c =calor específico del agua= $1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$). Si suponemos que toda la energía potencial se ha transformado en calor, ambas cantidades deben ser equivalentes (iguales pero expresadas en unidades distintas, $E_p=mgh$, en J, y $Q=mc\Delta t$, en calorías, por lo si dividimos E_p/Q hallaremos la relación J/cal, encontrando Joula que $1 \text{ caloría}=4,184 \text{ J}$. A esta cantidad se le suele denominar equivalente mecánico del calor⁷

Cuando se realiza un proceso termodinámico, en especial los que más nos interesan, las reacciones químicas, puede ocurrir que el sistema desprenda una cierta cantidad de energía en forma de calor hacia el exterior (como en una combustión) o que el sistema absorba energía calorífica del medio para realizarlo (por ejemplo, la fusión del hielo o la descomposición del carbonato cálcico). Hablamos de **procesos exotérmicos** o **endotérmicos**.



Ejercicios al final del tema (apartado 8.1 de la página 25)

3.3 Trabajo

El **trabajo**, tal y como se suele definir en física, es el producto de una fuerza por el desplazamiento del cuerpo⁸. Podemos escribir: $W=F \cdot \Delta s$

Recuerda que si la F y el Δs forman un ángulo añadimos el $\cos(\alpha)$, algo que casi no usaremos en nuestro caso.

En termodinámica esa definición sigue siendo cierta, pero el trabajo no es necesariamente de naturaleza puramente mecánica, ya que la energía intercambiada en las interacciones puede ser **mecánica**, **eléctrica** (lo veremos en el tema de oxidación y reducción), **de superficie** (como cuando explota una pompa de jabón), etc. por lo que no siempre podrá expresarse en la forma de trabajo mecánico.

⁶ En nutrición se suele usar caloría como sinónimo de kcal. Cuando se afirma que una dieta de adelgazamiento es de 1200 cal en realidad es de 1200 kcal.

⁷ Los ingleses usan el BTU ("bitiu" o unidad térmica británica). Se define como la cantidad de calor que se debe agregar a una libra de agua para aumentar su temperatura en un grado Fahrenheit, y equivale a 252 calorías.

⁸ Si la fuerza es variable y el camino no es rectilíneo se define como $W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ y nos permite "ver" el trabajo como el área bajo la curva p - V entre 2 volúmenes V_1 y V_2 .

No obstante, existe una situación particularmente simple e importante en la que el trabajo está asociado a los cambios de volumen que experimenta un gas contenido en un recinto en el que un émbolo puede cambiar el volumen. Así, si tenemos un gas que se encuentra sometido a una presión externa, p_{ext} , y que evoluciona desde un estado caracterizado por un volumen V_1 a otro con un volumen V_2 , el trabajo realizado por esa presión externa será:

$$W = -F \cdot \Delta h = -p_{ext} \cdot S \cdot \Delta h = -p_{ext} \cdot \Delta V$$

Donde hemos usado la ecuación $p_{ext} = \frac{F}{S}$ y el hecho de que al multiplicar el área del émbolo (S) por la altura subida (Δh) nos da el cambio de volumen del cilindro, $\Delta V = V_2 - V_1 = S \cdot h_2 - S \cdot h_1 = S \cdot (h_2 - h_1) = S \cdot \Delta h$. El signo menos procede de que la fuerza realizada por el exterior y el desplazamiento son opuestos ($\cos(180^\circ) = -1$)

Del signo menos hablaremos más adelante. La p que aparece en la expresión es la p_{ext} . En un proceso **cuasiestático (reversible)** y sin fricción la presión exterior (p_{ext}) será igual en cada instante a la presión (p) del gas, de modo que el trabajo intercambiado por el sistema en estos procesos se expresa como $W = -p \cdot \Delta V$

Las unidades de este trabajo podrían ser atm·L o la tradicional del S.I., el J (**Si expresamos p en Pa y V en m^3 el resultado está en J directamente**). La equivalencia entre ambas es sencilla:

$$1 \text{ atm} \cdot L \cdot \frac{101300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 101,3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 101,3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{m}^3 = 101,3 \text{ N} \cdot \text{m} = \mathbf{101,3 \text{ J}}$$

Al contrario que la energía interna y los cambios de energía interna, **el calor (q) y el trabajo (W) no son funciones de estado**. Sus valores dependen del camino seguido cuando el sistema experimenta un cambio. El trabajo, al ser el área bajo la curva p - V , podemos ver que es distinto en los 2 casos del problema siguiente (el área rayada de la figura). El calor veremos más adelante que es distinto si se mide a $V=\text{cte}$ o a $p=\text{cte}$, por lo que tampoco es función de estado.



Ejercicios al final del tema (apartado 8.2 de la página 25)

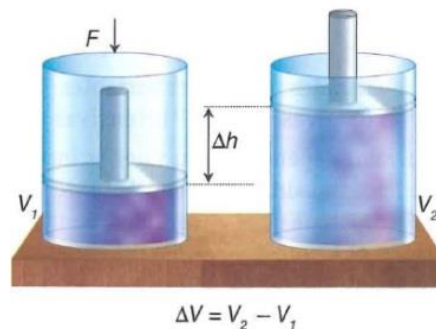
4 Primer Principio.

La primera ley de la termodinámica, que se basa en la ley de conservación de la energía, establece que la energía se puede convertir de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir. Vamos a expresar esta idea de forma más adecuada para nuestra clase de química:

Consideremos la reacción de combustión del propano: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. En evidentemente una reacción exotérmica, desprende calor, y además, por cada molécula de propano que se consume en la reacción desaparecen 6 moléculas de gas (1 de propano y 5 de oxígeno) y se forman 7 moléculas de gas (3 de dióxido de carbono y 4 de agua), por lo que si realizamos esta reacción en un recipiente cerrado mediante un émbolo movable que contenga propano y oxígeno suficiente, al aumentar el n° de moles a medida que ocurre la reacción aumentará el volumen del recipiente. Es decir, a medida que se produce la reacción el sistema desprende Q y realiza un trabajo (el émbolo desplaza al aire de la atmósfera hacia arriba). ¿Habrà alguna relación entre U , Q y W ?

Es fácil pensar, a la luz de lo afirmado en el primer párrafo, que la U de los reactivos se habrá transformado en Q desprendido, W realizado y la energía interna restante será la que tengan los productos. O sea:

$$U_{\text{reactivos}} = U_{\text{productos}} + |W| + |Q|$$



Si tenemos en cuenta el criterio de signos comentado al hablar del calor y el trabajo anteriormente, el Q desprendido es negativo y el W de expansión es negativo, por lo que debemos poner signos menos en la expresión anterior si queremos eliminar los valores absolutos:

$$U_{\text{reactivos}} = U_{\text{productos}} - W - Q$$

Si reordenamos los términos obtendremos:

$$W + Q = U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}} = \Delta U_{\text{sistema}}$$

$$\Delta U = Q + W$$

“La variación de la energía interna de un sistema es igual al calor desprendido o absorbido por el sistema más el trabajo realizado por o sobre el sistema”.

Es decir, la energía interna de un sistema puede variarse mediante el intercambio de calor con él o haciendo (o recibiendo) un trabajo del sistema. Para que el enunciado del primer principio sea coherente hace falta especificar la dirección en la que fluye la energía, ya sea en forma de calor o de trabajo. Para ello se adopta un criterio de signos que debe mantenerse siempre.

El criterio que usaremos (**recomendado por la IUPAC**) es:

- Cuando el sistema cede calor al exterior (**reacción exotérmica**) su energía total disminuye, la variación de energía interna debe ser negativa ($\Delta U < 0$) y por lo tanto el calor debe ser negativo ($q < 0$). Pero si el sistema absorbe calor del entorno (**reacción endotérmica**) su energía total aumenta ($\Delta U > 0$), por consiguiente, este calor debe ser positivo ($Q > 0$).
- Cuando el sistema se **expande** realiza trabajo sobre su entorno a costa de su energía total, que debe disminuir ($\Delta U < 0$). Por eso, como $\Delta V > 0$, el W es negativo. En una **compresión**, la energía total aumenta ($\Delta U > 0$) y, como $\Delta V < 0$, $W > 0$.

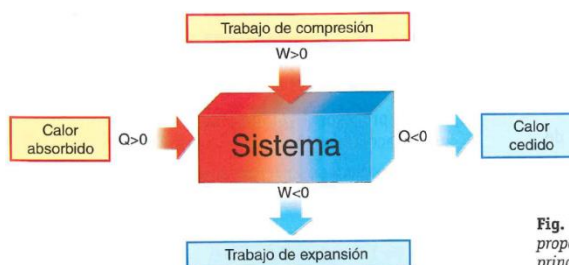


Fig. 3.5. Criterio de signos que propone la IUPAC para el primer principio de la Termodinámica.

$$\text{Expansión} \Rightarrow V_2 > V_1 \Rightarrow W = -p \cdot \Delta V < 0 \Rightarrow \Delta U < 0$$

$$\text{Compresión} \Rightarrow V_2 < V_1 \Rightarrow W = -p \cdot \Delta V > 0 \Rightarrow \Delta U > 0$$

Otros enunciados⁹ son:

- El original, Clausius (1848): “la energía total de un sistema aislado permanece constante”.
- “Es imposible construir una máquina que produzca continuamente trabajo sin consumir una cantidad equivalente de energía (calor o energía interna)”. Es lo que se denomina móvil perpetuo de primera especie (que no existe, claro).
- Otra formulación es: “la energía ni se crea, ni se destruye, sólo se transforma”.



Ejercicios al final del tema (Apartado 8.3 de la página 25)

⁹ En otros textos podrás ver el primer principio escrito como $\Delta U = Q - W$. Eso implica que se está usando un criterio de signos contrario al nuestro para el trabajo, siendo positivo el W que produce el sistema, la máquina, y negativo el W que recibe. Este criterio de signos era habitual antes en ingenierías, ya que su propósito es estudiar máquinas que producen W al exterior y eso lo consideran positivo.

4.1 Aplicaciones del primer principio.

En una reacción química ΔU representa la diferencia de energía interna entre su estado final (productos) y su estado inicial (reactivos), con lo que el primer principio se puede expresar:

$$\Delta U = U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}} = Q + W, \text{ siendo } W = -p\Delta V$$

Los valores de Q y W se refieren a los efectos de calor y trabajo que acompañan a una reacción química.

4.1.1 PROCESO A T=cte:

Para el **caso de un gas ideal** puede demostrarse que la energía interna depende exclusivamente de la **temperatura**, ya en un gas ideal se desprecia toda interacción entre las moléculas o átomos que lo constituyen, por lo que la energía interna es sólo energía cinética, que depende sólo de la temperatura. Este hecho se conoce como la ley de Joule.

Si U sólo depende de la temperatura, si ésta no varía $\Delta U=0$, por lo que

$$Q_T = -W$$

Es decir, en los procesos isotérmicos el calor que absorbe el sistema gaseoso lo emplea en expandirse y viceversa.

$$\text{Además, como } pV=nRT, \text{ si } T=\text{cte}, p=nRT/V \text{ y } W = -\int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



Ejercicios al final del tema (apartado 8.48.3 de la página 26)

4.1.2 PROCESO A V=cte:

En este caso, como no hay variación de volumen, el trabajo es nulo, con el que la expresión del primer principio queda:

$$\Delta U = Q_v$$

donde Q_v es el intercambio de calor a volumen constante. Esta condición se da cuándo llevamos a cabo a reacción en una bomba calorimétrica en la que no puede haber contracción o dilatación del sistema. **En los procesos a volumen constante, el valor del calor medido en la bomba calorimétrica da directamente la variación de la energía interna, ΔU , para la reacción que se está a estudiar.**

El calor absorbido o desprendido en una reacción química a volumen constante (Q_v) es igual a la variación de energía interna del sistema.

- Si $Q > 0 \Rightarrow U$ aumenta, es un proceso **endotérmico**. El sistema adquiere calor del entorno y lo almacena como energía interna (aumento de la velocidad molecular...)
- Si $Q < 0 \Rightarrow U$ disminuye, es un proceso **exotérmico**, el sistema ha desprendido calor y por tanto ha perdido U (sus moléculas han disminuido de velocidad...).

4.1.3 PROCESO A P=cte:

La mayoría de las reacciones se realizan a presión constante, ya que en los laboratorios se trabaja a menudo en recipientes abiertos, o lo que es lo mismo, a presión atmosférica. Casi todos los procesos que vamos estudiar son de este tipo.

Para calcular el intercambio de calor asociado a una reacción a presión constante, se emplea también el primer principio. En los procesos a presión constante es frecuente que a medida que transcurre la reacción exista un pequeño cambio de volumen, que producirá un trabajo de expansión:

$$W = -p\Delta V$$

siendo $\Delta V = V_{\text{productos}} - V_{\text{reactivos}}$, con lo que el primer principio toma la forma:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

donde Q_p = variación de calor a presión constante. El calor Q_p se puede despejar en la ecuación:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Desarrollando esta expresión:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

y si se agrupan los términos correspondientes a los estados inicial y final se obtiene:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$p \cdot V$ tiene dimensiones de energía y sumada a la energía interna U nos dará una nueva energía que llamaremos **entalpía** y que representaremos por H :

$$H = U + pV$$

que sustituida en la ecuación anterior nos da el calor intercambiado en una reacción a presión constante:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

La entalpía, H , es otra forma de medir la energía de un sistema; H_2 y H_1 son los valores de la energía calorífica del sistema en los estados final e inicial, y su diferencia, ΔH , representa el calor transferido por el sistema en cualquiera proceso que tenga lugar a presión constante.

La entalpía es una función de estado, e igual que le ocurría a la energía interna, no se puede medir su valor absoluto, sólo se puede medir su variación (en procesos a presión constante).

Si $H_2 > H_1 \Rightarrow \Delta H > 0 \Rightarrow Q_p > 0$ el sistema absorbe calor, luego el proceso es **endotérmico**.

Se $H_2 < H_1 \Rightarrow \Delta H < 0 \Rightarrow Q_p < 0$ el sistema desprende calor, luego el proceso es **exotérmico**.

Proceso isoterma (T=cte)	para gases ideales como U sólo $f(T) \rightarrow \Delta U=0 \rightarrow Q=-W$ y $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$
Proceso isoórico (V=cte)	$W=0$, $\Delta U=Q_v = n c_{\text{molar}} \Delta T$ o $m c \Delta T$, siendo c_{molar} el calor específico molar a volumen constante ($J/mol^\circ C$) y c el calor específico másico a volumen constante ($J/kg^\circ C$)
Proceso isobárico (p=cte)	$Q_p = \Delta H$ y $\Delta U = Q_p - p\Delta V = \Delta H - p\Delta V$

4.1.4 RELACIÓN ENTRE Q_p Y Q_v (ENTRE ΔU Y ΔH)

- Si no hay gases involucrados en la reacción, como los sólidos y los líquidos mantienen prácticamente su volumen constante, se puede admitir que para reacciones entre sustancias en estos estados

$$Q_p = Q_v.$$

- Si hay gases, el término $p\Delta V = \Delta n RT$, por lo que $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$ o

$$Q_p = Q_v + \Delta n_g RT$$

Si hay aumento del número de moles ($\Delta n_g = \text{variación en el } n^\circ \text{ de moles gaseoso, moles de gas de producto} - \text{moles de gas de reactivos}$, $Q_p > Q_v$, y si hay disminución $Q_p < Q_v$.

Como complemento de lo anterior podemos recordar que el **calor desprendido no es función de estado**, ya que para la misma reacción no es el mismo a volumen constante (ΔU) que a presión constante (ΔH). También es muy importante reseñar que **en las ecuaciones anteriores Q_p , Q_v , ΔU y ΔH deben usarse de forma molar (kJ/mol) y con su signo.**

Nota: si usamos la ecuación anterior, R debe estar en las unidades adecuadas:

$$R = 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ atm}\cdot\text{L}} = \mathbf{8,31} \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \left(\text{o } 1,99 \frac{\text{cal}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right)$$



Ejercicios al final del tema (apartado 8.5 de la página 26)

5 Entalpía de una reacción

5.1 Diagramas entálpicos.

Como la entalpía es una función de estado, cuando un sistema evoluciona desde un estado inicial a otro final, su variación de entalpía se expresa como:

$$H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

En el caso de una reacción química el estado inicial son los reactivos y el estado final son los productos, por lo tanto la variación de entalpía de una reacción será:

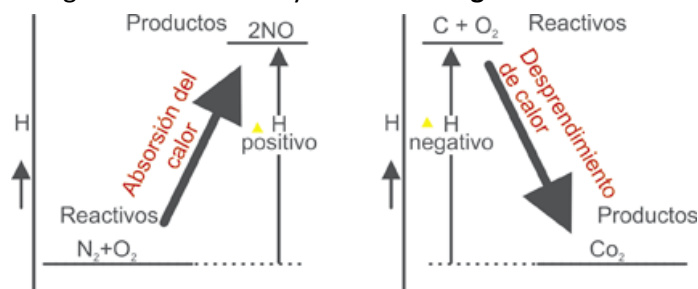
$$H_{\text{reacción}} = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

Si $H_P > H_R$, $H > 0$ $Q_p > 0$, (el sistema absorbe calor) la reacción es endotérmica.

Si $H_P < H_R$, $H < 0$ $Q_p < 0$, (el sistema desprende calor) la reacción es exotérmica.

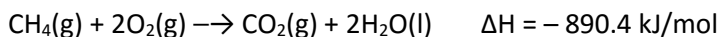
La variación de entalpía de una reacción se puede expresar gráficamente con ayuda de los **diagramas entálpicos**, en los que se representa sobre una

escala de energías la entalpía de reactivos y productos. Al no poderse conocer el valor absoluto, la escala de entalpías (en ordenadas) tiene un origen arbitrario. La figura (a) representa el diagrama entálpico para una reacción endotérmica, y la (b) para una reacción exotérmica.

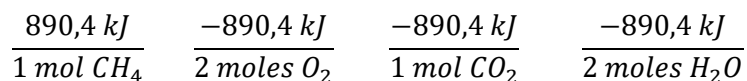


5.2 Ecuaciones termoquímicas:

Como ejemplo de reacción veamos la combustión del metano (CH_4), el principal componente del gas natural:



Sabemos que es una reacción que libera calor, por lo que es un proceso exotérmico. Si se realiza a presión constante (por ejemplo, a la p. atmosférica) ese calor desprendido es igual al cambio de entalpía, ΔH , que será por tanto negativo. La unidad "kJ por mol de reacción" para ΔH significa que cuando un 1 mol de CH_4 reacciona con dos moles de O_2 para producir 1 mol de CO_2 y 2 moles de H_2O líquida, se liberan 890.4 kJ de energía calorífica a los alrededores. Hay que recordar que el valor de ΔH no se refiere a un reactivo o producto en particular. Simplemente significa que el valor mencionado de ΔH se refiere a todas las especies que reaccionan en cantidades estequiométricas. Por tanto, se pueden crear los siguientes factores de conversión:

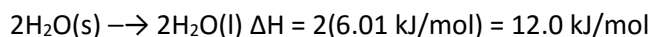


Por eso se expresa ΔH en unidades de kJ/mol (en vez de sólo kJ). Es una convención estándar. Es básico especificar una ecuación ajustada cuando se indica el cambio de entalpía de una reacción. La ecuación anterior, en la que se índice la energía asociada a la reacción y los estados de cada reactivo y producto, es la denominada **ecuación termoquímica**.

Si **multiplicamos ambos lados** de una ecuación termoquímica por un factor n, entonces ΔH también debe cambiar por el mismo factor. Por ejemplo, la fusión del hielo:

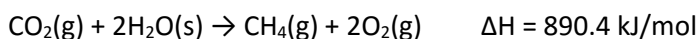


Si multiplicamos toda la ecuación por 2



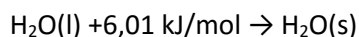
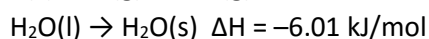
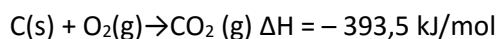
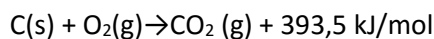
Si **invertimos una ecuación**, cambiamos los papeles de reactivos y productos. Al ser la entalpía función de estado, cambiará de signo. Si era exotérmica, la inversa será endotérmica y viceversa¹⁰.

Así, al invertir la fusión del hielo y la combustión del metano, las ecuaciones termoquímicas son



La inclusión del calor intercambiado en el proceso se puede hacer de dos maneras: como hasta ahora, escribiéndolo **a continuación de la reacción** como ΔH o ΔU , o bien poniendo explícitamente el calor como un componente más de la reacción (**en los reactivos, si es endotérmica, o en los productos, si es exotérmica**).

Ejemplo:



5.3 Entalpía estándar de reacción

La variación de entalpía de una reacción tiene un valor único sólo si se especifican con precisión el estado inicial (reactivos) y el estado final (productos). En su valor influyen el estado de agregación de las sustancias, la presión (especialmente si son gases), la temperatura...

Para poder comparar unas reacciones con otras se define el llamado "estado estándar de una sustancia". **Una sustancia pura está en estado estándar** (elemento o compuesto) cuando se encuentra a una presión de 1 bar (1 bar=10⁵ Pa). Aunque la IUPAC no marca específicamente ninguna temperatura es interesante ponerse de acuerdo en una concreta para poder comparar valores de distintas reacciones (la entalpía depende de la temperatura). La temperatura que se suele adoptar como tradicional para el estado estándar es de 25°C (298,15 K). Si la sustancia se encuentra disuelta, se añade la coletilla de que para que se encuentre en estado estándar su concentración debe ser 1 mol/L, 1 M.

Cuando hablamos de ciertos elementos tenemos que precisar, al referirnos a su estado estándar, una cosa más. Algunos elementos pueden presentarse en diversos estados en las mismas condiciones de presión y

¹⁰ A este hecho, que pone de manifiesto que la entalpía es una función de estado, se la denomina a veces como **ley de Lavoisier-Laplace**, que se suele enunciar como "el calor necesario para descomponer una sustancia en sus elementos es igual, pero de sentido contrario, al que se necesita para volver a formarla"

temperatura. Por ejemplo, el carbono C puede presentarse en forma de grafito y diamante, entre otras más modernas (grafeno, fullerenos...). Existen diamantes y trozos de grafito a 25°C y 1 atm. ¿Cuál de las 2 formas elegimos como "estado estándar del carbono"? La forma que elijamos la denominaremos "forma de referencia del elemento" o "estado más estable". Parece lógico elegir la que sea más estable, es decir, aquella con menor energía interna (menor entalpia, en nuestro caso). La reacción $C(\text{grafito}) \rightarrow C(\text{diamante})$ tiene una entalpia, estando ambos en condiciones estándar, de $\Delta H^\circ = 1,9 \text{ kJ/mol}$ (que ambos están en estado estándar lo indica el signo ° al lado de la H. Luego lo veremos). Se elige energía para transformar el grafito en diamante, por lo que la forma de referencia más estable será el carbono grafito C(graf).

Eso les pasa a otros elementos. Aunque se puede obtener bromo a 298,15 K tanto en estado líquido como gaseoso, el $\text{Br}_2(\text{l})$ es la forma más estable. Si se obtiene $\text{Br}_2(\text{g})$ a 298 K y 1 bar de presión, el gas se condensa a $\text{Br}_2(\text{l})$. $\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g}) \Delta H^\circ = 30,91 \text{ kJ/mol}$.¹¹

A continuación se dan las formas más estables de algunos elementos a 298,15 K, que es la temperatura a la que se tabulan habitualmente los datos termoquímicos.

Na(s) H₂(g) N₂(g) O₂(g) C(grafito) Br₂(l)

Podemos concluir todo lo anterior con el siguiente resumen. Una sustancia está en estado estándar si:

- Su presión es de 1 bar y su temperatura 25°C
- Si está en disolución, su concentración es de 1 M
- Si es un elemento, está en su forma más estable para esa presión y temperatura.

Cuando hacemos una reacción y reactivos y productos se encuentran ambos en estado estándar, podemos definir el calor desprendido a presión constante como la entalpia estándar de reacción.

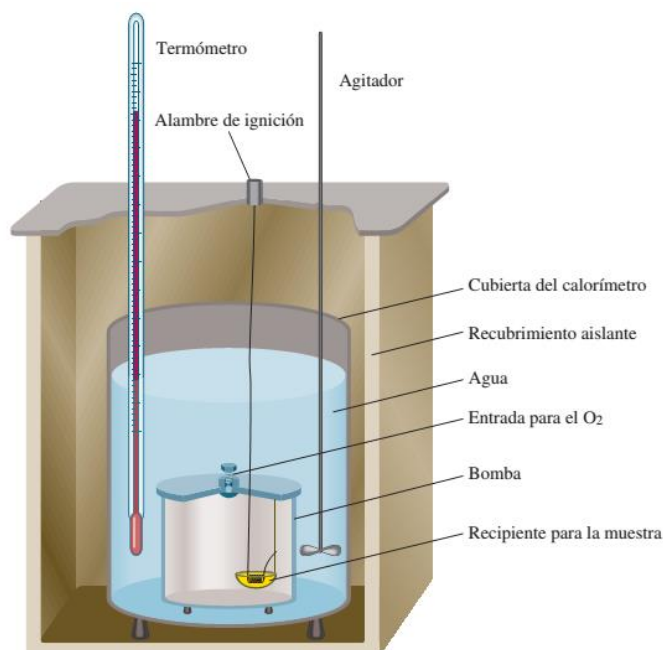
La variación de entalpia estándar es la variación de entalpia de una reacción en la que los reactivos y productos están en sus estados estándar; esta magnitud se denomina entalpia de reacción estándar y se indica poniendo de superíndice el símbolo de grado, ΔH° .

¹¹ El elemento fósforo es uno de los pocos casos en que la forma de referencia no es la más estable. Se elige el sólido fósforo blanco como forma de referencia a pesar de que al cabo del tiempo se transforma en fósforo sólido rojo. $P(\text{s, blanco}) \rightarrow P(\text{s, rojo})$
 $\Delta H^\circ = -17,6 \text{ kJ/mol}$. Las entalpias de formación estándar son $\Delta H^\circ_f [P(\text{s, blanco})] = 0$ y $\Delta H^\circ_f [P(\text{s, rojo})] = -17,6 \text{ kJ/mol}$.

6 Métodos para hallar la entalpía de una reacción:

6.1 Método calorimétrico (experimental)

Para medir los calores de reacción a volumen constante se usa un dispositivo como el de la figura siguiente llamado bomba calorimétrica o **calorímetro**. Para medir un calor de combustión la muestra (previamente pesada) se introduce en un crisol (que se introduce a su vez en la bomba) y se quema completamente en oxígeno a presión. La muestra se calienta mediante un filamento de ignición de hierro, que se pone incandescente cuando se pasa una corriente eléctrica procedente de una batería. El calor producido en la reacción se mide por el aumento de temperatura del agua que circunda la bomba, descontando el aportado a través del filamento. El calorímetro está aislado del exterior mediante un manto aislante térmico. Así mediremos el Q_v .



Este mismo proceso se puede realizar en un recipiente dotado de una pared móvil, sobre la que actúa una presión constante (en general la atmosférica). Después de restablecida la temperatura inicial, terminada la reacción, a veces se observa que el volumen inicial no es igual al volumen final, pues el número de moles de gas de los reactivos no tiene que coincidir con el número de moles de gas de los productos. Suponiendo comportamiento ideal de los gases que participan en la reacción podemos establecer que: $Q_p = Q_v + \Delta n_g RT$

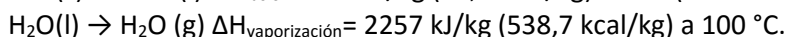
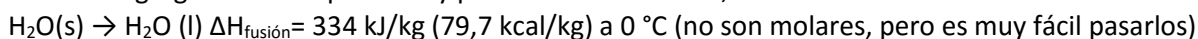
Así, por ejemplo, en la reacción de formación del amoníaco, según la reacción: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

A partir del calor de reacción a volumen constante, $Q_v = \Delta U = -20,86 \text{ Kcal}$, como $\Delta n_g = 2 - 1 - 3 = -2$, resulta que a 25°C , $\Delta H = Q_p = -20,86 \cdot 10^3 \text{ cal} + (-2 \cdot 1,98 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298) = -22,04 \cdot 10^3 \text{ cal} = -22,04 \text{ kcal}$, que es mayor en valor absoluto que ΔU , lo que es lógico, puesto que en la reacción hay una disminución de volumen y por tanto un trabajo del exterior contra el sistema (compresión) que se transforma en un mayor desprendimiento de calor.

Según el proceso del que se trate, **a veces las entalpias reciben nombres "especiales"** (aunque no dejan de ser valores del Q_p)

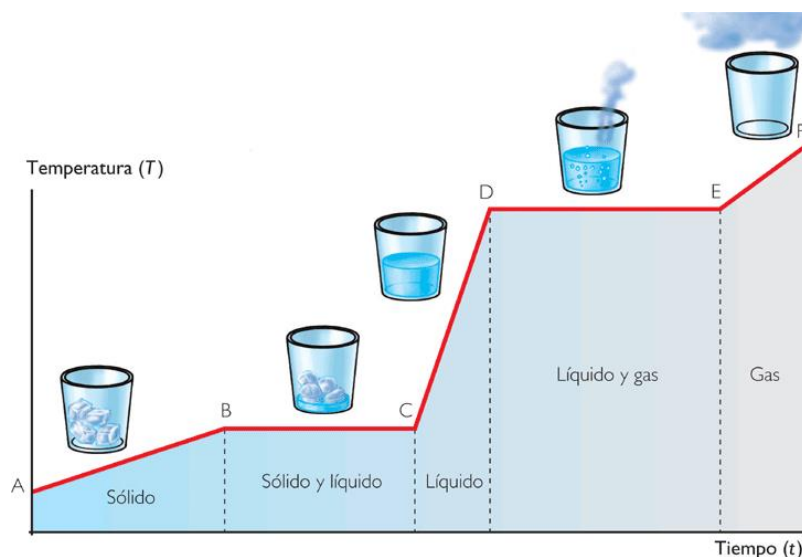
- Se llama **entalpía o calor de combustión** de una sustancia a la energía térmica desprendida cuando 1 mol de dicha sustancia arde completamente en oxígeno a la presión de 1 atm. Se miden con el calorímetro visto anteriormente (es decir, a volumen constante, midiendo entonces ΔU , o a presión constante, en cuyo caso directamente medimos ΔH). Por ejemplo, la reacción $2 C_4H_{10} + 13 O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 10 H_2O$ desprende unos 5760 kJ cuando quemamos 2 moles de butano en exceso de oxígeno, por lo que la entalpía de combustión será 5760 kJ/2 moles C_4H_{10} , o sea $\Delta H_{\text{combustión}} = -2880 \text{ kJ/mol}$
- **Entalpía o calor de disociación** de una sustancia es la energía necesaria para descomponer 1 mol de dicha sustancia en sus átomos constituyentes en estado gaseoso. Ej: $Cl_2 \rightarrow 2Cl$. $\Delta H_{\text{disociación}} = +244 \text{ kJ/mol}$. Obsérvese que es por mol de reactivo, de moléculas de cloro Cl_2 .
- **Entalpía o calor de disolución** de una sustancia es la energía intercambiada cuando 1 mol de dicha sustancia se disuelve por completo en una cantidad suficiente de disolvente, de forma que por posterior dilución no se produzca ningún cambio energético. Ej: $NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$ $\Delta H_{\text{disolución}} = -44,5 \text{ kJ/mol}$. Es muy exotérmica.
- **Entalpias de cambio de estado**: Se suelen designar con el nombre de **calores latentes** (calor latente de fusión y calor latente de evaporación) y son las energías puestas en juego cuando 1 mol de sustancia que

ya se encuentra a la temperatura adecuada (es decir, a la del cambio de estado) experimenta un cambio de estado de agregación a temperatura y presión constante. Así,



Hay que recordar que cuando a una sustancia, por ejemplo, el agua, se le va aplicando calor se eleva su temperatura de acuerdo a $Q_v = mc\Delta T$ o $Q_v = nc_m\Delta T$ (siendo c el calor específico másico, en $\text{J/kg}\cdot\text{K}$, y c_m el calor específico molar, en $\text{J/mol}\cdot\text{K}$), hasta llegar a los puntos de cambio de estado (0°C y 100°C) en cuyo momento todo el calor transmitido se invierte en realizar el cambio de estado, sin cambiar la temperatura.

Teniendo en cuenta lo anterior se ve la importancia de tener en cuenta **el estado físico** de las sustancia cuando medimos o tomamos datos de una tabla sobre entalpías, ya que cambiar a un compuesto de estado requiere otro gasto de energía adicional al de una reacción química.



Ejercicios al final del tema (apartado 8.6 de la página 27)

6.2 Ley de Hess.

La entalpía es una función de estado y su variación ΔH en el transcurso de una reacción sólo depende de los estado inicial y final de la misma y no de los intermedios por los que transcurre la reacción. Esto se puede ver en el siguiente diagrama entálpico:

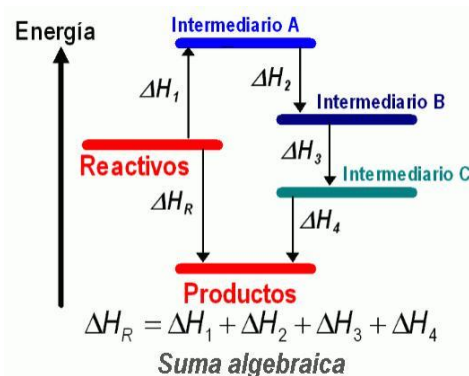
$$\Delta H_1 = H_A - H_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\Delta H_2 = H_B - H_A$$

$$\Delta H_3 = H_C - H_B$$

$$\Delta H_4 = H_{\text{PRODUCTOS}} - H_C$$

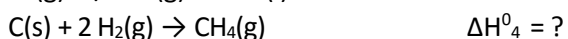
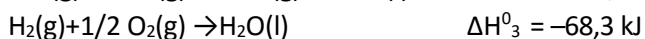
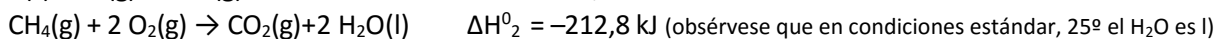
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = H_{\text{PRODUCTOS}} - H_{\text{REACTIVOS}} = \Delta H_R$$



Basándose en esta propiedad, Germain Henri Hess (1802–1850) formuló en 1840 el principio que lleva su nombre:

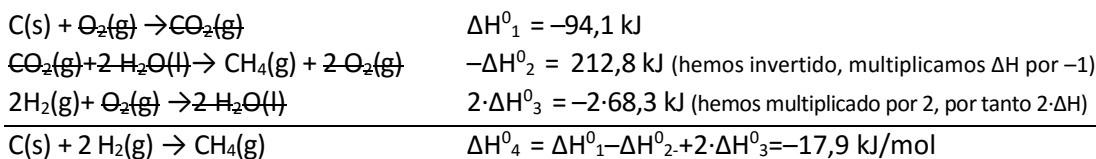
Cuando una reacción química puede expresarse como suma algebraica de otras, la variación de la entalpía total es igual a la suma algebraica de las variaciones de entalpía que tienen lugar en cada una de las reacciones parciales.

En muchos casos no es posible determinar experimentalmente la entalpía de reacción de un proceso; como por ejemplo, si queremos calcular la entalpía de formación del CH_4 (luego veremos para qué)), que no es medible calorimetricamente (ya que si juntamos C e H no se produce la reacción $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$), debemos escribir esa reacción como combinación de otras conocidas y medibles y aplicar la ley de Hess. Escribiremos las reacciones de combustión del CH_4 , del C y del H_2 (que se miden con relativa facilidad en un calorímetro):



Tenemos que pensar en cómo combinar las 3 primeras reacciones para que al sumarlas obtengamos la 4ª. El metano aparece en la 2ª como reactivo por lo que debemos invertirla, multiplicarla por -1 , por lo que la entalpía

quedará cambiada de signo. La 1ª quedará tal cual (el C es reactivo en la reacción buscada) y la 3ª debemos multiplicarla por 2 (y a su entalpia) para que aparezcan 2 moles de H₂, como en la 4ª. Así:



Ejercicios al final del tema (apartado 8.7 de la página 27)



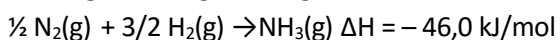
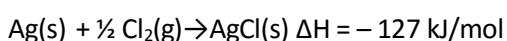
6.3 Entalpía estándar de formación.

En los diagramas de entalpia que hemos hecho hasta ahora no escribimos valores en la escala vertical, la de las entalpias, ya que al igual que la energía interna no podemos determinar su valor absoluto, que sería H (sin Δ). Como la entalpia es una función de estado, las variaciones de entalpia, ΔH , deben tener valores únicos y se puede trabajar con estas variaciones, pero sería aconsejable tener un cero, aunque fuese arbitrario, para poder escribir valores absolutos y no sólo variaciones. Es como si tenemos una regla sin cero, podemos medir longitudes con ellas, pero se mide mejor teniendo un cero de referencia. Lo hacemos con las alturas de las cotas geográficas, que las medimos tomando como cero el nivel del mar. Con las entalpias se hace algo parecido, asignamos el cero a las entalpias de ciertas formas de los elementos y se determinan las entalpias de otras sustancias referidas a este cero.

La entalpía de formación estándar, ΔH^0_f , de una sustancia es la variación de entalpia correspondiente a la formación de 1 mol de la sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en los estados estándar de sus formas de referencia, sus formas más estables.

Por definición, la entalpía de formación estándar de un elemento puro en su forma de referencia es 0. Está claro que $C(\text{graf}) \rightarrow C(\text{graf}) \Delta H^0_f = 0$

La entalpía es una magnitud extensiva que depende de la masa del sistema; por esta razón, al definir la entalpía de formación se especifica que se refiere a la formación de un mol de compuesto. Para que ello ocurra a veces usaremos, como en los ejemplos siguientes, coeficientes fraccionarios en los reactivos. Lo importante para que la reacción se corresponda con la reacción de formación y su entalpia con la de formación es que haya un mol de sustancia formada. Ejemplos:

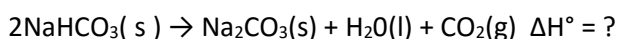


Si observas la mayoría de las entalpias de formación en condiciones estándar en una tabla comprobarás que son negativos, por lo que dichos procesos serán exotérmicos, y las descomposiciones de los compuestos serán, por consiguiente, endotérmicas.

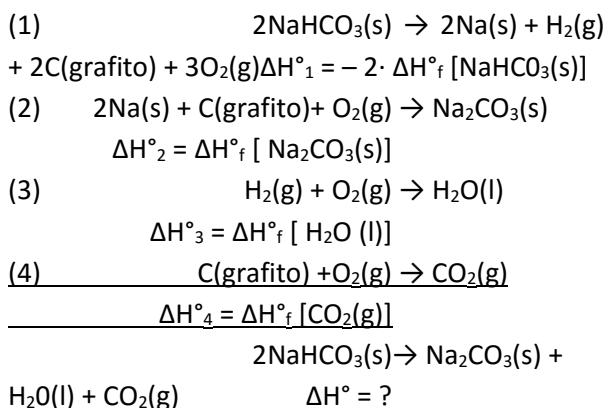
De todas las reacciones en las que participa un compuesto, sólo tabularemos aquellas en la que se forme **un mol de compuesto** a partir de sus elementos en el estado de agregación (sólido, líquido o gas) en el que se encuentran en las condiciones estándar.

6.3.1 CÁLCULO DE LA ENTALPÍA DE REACCIÓN A PARTIR DE LAS ENTALPÍAS DE FORMACIÓN.

Utilicemos la ley de Hess para calcular la entalpia de reacción estándar de la descomposición del bicarbonato de sodio, una de las reacciones que ocurren cuando se utiliza este compuesto en alimentos que se hornean.



Utilizando la ley de Hess se comprueba que la suma de las siguientes cuatro ecuaciones conduce a la ecuación anterior:



La ecuación (1) es la *inversa* de la ecuación que representa la formación de dos moles de $[\text{NaHCO}_3(\text{s})]$ a partir de sus elementos. Esto significa que ΔH°_1 de la reacción (1) es el valor *opuesto* del doble de $\Delta H^\circ_f [\text{NaHCO}_3(\text{s})]$. Las ecuaciones (2), (3) y (4) representan la formación de *un* mol de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, respectivamente. Así que podemos expresar el valor de ΔH° para la reacción de descomposición como:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 = \Delta H^\circ_f [\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] + \Delta H^\circ_f [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H^\circ_f [\text{CO}_2(\text{g})] - 2 \cdot \Delta H^\circ_f [\text{NaHCO}_3(\text{s})]$$

Podemos generalizar el ejemplo anterior para calcular las entalpías de una reacción en la siguiente ecuación:

$$\Delta H^\circ = \sum n_p \Delta H^\circ_f (\text{productos}) - \sum n_r \Delta H^\circ_f (\text{reactivos})$$

donde n_p y n_r son los coeficientes estequiométricos de los productos y de los reactivos, ya que las cantidades tabuladas, las de formación, se refieren a **un mol**. La variación de entalpía de la reacción es la suma de los términos de los productos *menos* la suma de los términos de los reactivos. La ecuación anterior nos evita trabajar con muchas ecuaciones químicas y está basada, en realidad, en la idea de que la entalpía es una función de estado.



Ejercicios al final del tema (Apartado 8.8 de la página 27)

6.4 Entalpías de enlace:

En los procesos químicos siempre hay formación de nuevas sustancias, lo que supone la ruptura de algunos enlaces de los reactivos y la creación de enlaces nuevos en los productos que se forman durante la reacción. Según eso, también se puede determinar si una reacción es exotérmica o endotérmica midiendo la energía que el sistema absorbe en la ruptura de los enlaces y la energía que el sistema libera cuando se forman los nuevos enlaces. Para ello, se utiliza la energía de enlace o entalpía de enlace.

*La energía de enlace o entalpía de enlace es el flujo de calor, en valor absoluto, que acompaña a la formación o ruptura de un **mol de enlaces** a partir de los átomos aislados en estado gaseoso y presión constante.*

A la hora de **tabular estas energías** se toma su valor absoluto, sin signo (serían por tanto las energías de disociación, positivas, hay que aplicar energía); por eso se suman (absorben calor) cuando el enlace se rompe y se restan (desprenden calor) cuando el enlace se forma (sería de enlace, desprendida), lo que se resume en la siguiente expresión:

Entalpías de formación ΔH°_f (kJ/mol)	
Sustancias orgánicas	S. inorgánicas
metano CH_4 (g): -74,9	H(g): +217,7
etano C_2H_6 (g): -84,7	HF (g): -268,7
eteno C_2H_4 (g): +52,3	HCl (g): -92,2
etino C_2H_2 (g): +226,7	HBr (g): -36,2
propano C_3H_8 (g): -103,8	H_2O (g): -242,4
butano C_4H_{10} (g): -124,7	H_2O (l): -285,8
n-pentano C_5H_{12} (g): -146,4	H_2O_2 (l): -187,6
ciclohexano C_6H_{12} (l): -62	CO (g): -110,3
benceno C_6H_6 (l): +49	CO_2 (g): -393,5
metanol CH_3OH (l): -238,6	SO_2 (g): -296,4
etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (l): -277,6	SO_3 (g): -394,8
metanal HCHO (l): -116	NO (g): +90,4
etanal $\text{CH}_3\text{-CHO}$: -166	NO_2 (g): +33,8
ác. metanoico H-COOH (l): -409	NH_3 (g): -46,2
ác. etanoico $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (l): -487	NH_4Cl (s): -315
clorometano CH_3Cl (l): -82	NaCl (s): -411
cloroformo CHCl_3 (l): -132	NaOH (s): -426
tetracloruro de carbono CCl_4 (l): -139,2	CaO (s): -635
glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (s): -1274,5	CaCO_3 (s): -1207
sacarosa $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (s): -2222	H_2SO_4 (l): -814

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

Este método de cálculo se **considera menos preciso** que el realizado a partir de las entalpías de formación de las sustancias que intervienen en la reacción química, ya que la energía de un mismo enlace puede variar de unos compuestos a otros dependiendo de cómo sean los otros átomos que formen parte de la molécula. Además, solo se debe aplicar a moléculas covalentes sencillas, ya que para compuestos iónicos o muy polares, los resultados serán más imprecisos porque aparecen fuerzas de atracción electrostática.

A pesar de ello, **se utiliza bastante en reacciones orgánicas** donde únicamente se dan algunas rupturas de enlaces para la formación de nuevas sustancias (hidrogenación de hidrocarburos insaturados, sustituciones de halógenos...), o en aquellas reacciones en las que no se conozca la entalpía de formación de alguna de las sustancias que intervienen.

Entalpías de enlace expresadas en kJ(mol)

H-H	C-H	N-H	O-H	C-C	C-N	C-O	N-N	C=C	C=O	N=N	O=O	H-I	C≡C	C≡N	N≡N	S-H
436	414	393	460	347	275	352	195	613	745	418	498	297	812	890	941	368

H-F	H-Cl	H-Br	F-F	C-S	C-F	C-Cl	C-Br	C-I	N=O	N-F	N-Cl	N-Br	Br-Br	I-I	Cl-Cl	S-S
564	430	368	150	255	485	330	276	234	607	272	200	242	192	150	244	213

1.

 Ejercicios al final del tema (Apartado 8.9 de la página 29)

7 SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA. ENTROPIA

El primer principio de la termodinámica nos dice que en los procesos químicos no se altera la energía del universo, pero no nos informa de cómo va a ocurrir un fenómeno determinado. Así, por ejemplo, si ponemos en contacto agua fría con agua caliente, lo que nos asegura el primer principio es que la energía térmica se mantendrá constante, que el calor que pierda el agua caliente irá a parar a la fría, pero no nos dice nada sobre porqué el agua caliente se enfría y la fría se calienta (al primer principio le daría igual que fuese al revés, sólo nos dice que se conservará la energía)

En principio podríamos pensar que serán espontáneas aquellas reacciones (transformaciones en general) que sea exotérmicas, que desprendan energía. A p=cte:

Si $\Delta H_{\text{reacción}} < 0$ será exotérmica y espontánea

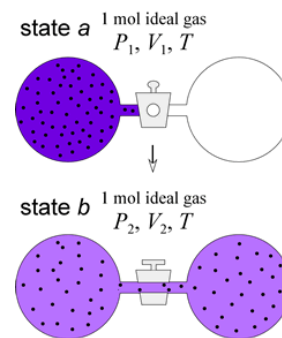
Si $\Delta H_{\text{reacción}} > 0$ será endotérmica y no espontánea

Este es el principio del trabajo máximo de Berthelot (1870), que afirma que "siempre que sean posibles varias transformaciones químicas, la que realmente se produce es aquella que da lugar a un máximo desprendimiento de energía" o, dicho de otro modo, que las reacciones ocurren en el sentido de minimizar la entalpía (p=cte). **Es el principio de energía mínima**. Aunque es cierto que la mayoría de las reacciones químicas son exotérmicas hay procesos endotérmicos que son espontáneos en ciertas condiciones:

- Fusión del hielo: $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H^{\circ}_{\text{fusión}} = 6 \text{ kJ/mol} > 0$ endotérmica
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3(\text{g}) \uparrow$ (fuerte olor a amoníaco) $\Delta H^{\circ} = 40,4 \text{ kJ/mol} > 0$ endotérmica
- Evaporación espontánea de los líquidos y son procesos endotérmicos (se enfría el medio)

Es evidente que el factor energético, con ser muy importante, no es el único determinante de la espontaneidad de una reacción.

Los científicos del siglo XIX pensaron que los procesos espontáneos son aquellos que tienden a que la energía se distribuya por el universo en vez de estar localizada en una región. Si tenemos un trozo de hierro candente, este calentará su alrededor enfriándose, un gas (con partículas moviéndose a una velocidad y por tanto con $E_{\text{cinética}}$, capacidad de hacer trabajo, proporcional a T) tendrá a expandirse todo lo que pueda, un sólido, con sus partículas en posiciones más o menos fijas, tiende a pasar a líquido y de ahí a gas.



Podríamos plantearnos: ¿por qué un gas se difunde?

Cuando abrimos la espita el gas se redistribuye y es muy poco probable que vuelva a juntarse todo en uno de los lados del dispositivo.

Si hay 2 partículas, las posibles disposiciones en los 2 recipientes son 4: A-B, AB-, -AB y B-A. La probabilidad de que vuelvan las 2 a la vasija inicial es $\frac{1}{4}$ (una favorable, la 2ª, entre 4 casos posibles). Si tenemos 3 las distribuciones posibles sería ABC-, AB-C, A-BC, B-AC, BC-A, C-AB, CA-B y -ABC. En total 8 posibilidades, de las cuales volver al estado "ordenado" inicial tiene una probabilidad de $\frac{1}{8}$. En general el n° de posibilidades de colocación de N partículas en esos 2 recipientes es 2^N y la probabilidad de volver al estado inicial $\frac{1}{2^N}$, casi nula para una cantidad significativa de partículas.

¿Qué sucesos ocurrirán espontáneamente? Aquellos que sean más probables (¿es probable que una baraja de cartas ordenada caiga ordenada cuando sólo 1 de 40! estados posibles de la baraja es el estado ordenado?).

Se dice también que los sistemas tienden al desorden, por el mismo sentido: hay muchos más estados "desordenados" que ordenados.

En termodinámica se introduce una variable que mide el desorden de los sistemas, denominada entropía, S. La **Entropía (S)** es una **variable macroscópica y extensiva que refleja el desorden microscópico** del sistema que estamos estudiando. Es una **función de estado** y, por tanto, su variación sólo depende de la situación entrópica inicial y final del sistema y no de los pasos intermedios que éste haya dado.

La entropía de un sistema aumenta si:

- La sustancia pasa de sólido a líquido o de líquido a gas.
- Se forma mayor número de moles de sustancias gaseosas que los de partida.
- Se dan procesos de disolución de sólidos en líquidos.
- En la reacción no intervienen sustancias gaseosas, pero existe un aumento considerable en el número de moles de los productos respecto al de los reactivos.

En los **procesos reversibles**, si un sistema intercambia con su entorno una cierta cantidad de calor Q a una temperatura constante T, la variación de entropía ΔS se define como:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = Q/T \text{ (procesos reversibles)}$$

Se mide, por tanto, en J/K (**OJO**, suele ser muy habitual usar J y no kJ, ya que la entropía suele tener valores más pequeños que otras variables termodinámicas como la entalpia H. Observar también el denominador K).



Ejercicios al final del tema (Apartado 8.10 de la página 29)

En los procesos irreversibles no podemos calcular la variación de entropía, pero si podemos establecer que dicha variación de entropía será mayor que si fuese reversible, es decir:

$$\Delta S_{\text{sistema}} > Q/T \text{ (procesos irreversibles)}$$

Pensemos en un ejemplo que nos ilustre lo anterior. Supongamos que mezclamos un vaso de agua caliente a temperatura T_1 con otro de agua fría, a temperatura $T_2 < T_1$. El proceso irreversible que ocurrirá es que se calentará el agua fría y se enfriará el caliente. Este último desprenderá una cantidad de calor Q_1 , que será recogida íntegramente (suponemos sistema aislado) por el agua fría Q_2 . Es decir, la energía se conserva ($Q_1 = -Q_2$).

La variación de entropía del agua caliente será $\Delta S_1 = Q_1/T_1$ y será negativa, al ser $Q_1 < 0$, saliente del sistema 1 (al enfriarse, disminuye su entropía, ya que hay menor agitación térmica, menor desorden). La variación de entropía del agua fría será $\Delta S_2 = Q_2/T_2$ y será positiva, al ser $Q_2 > 0$, entrante en el sistema 2 (al calentarse el agua fría aumenta su entropía, su desorden).

Sin embargo, $|\Delta S_1| = |Q_1|/T_1 \neq |Q_2|/T_2 = |\Delta S_2|$, ya que aunque $|Q_1| = |Q_2|$ las temperaturas iniciales no son iguales. Si $T_1 > T_2 \rightarrow |\Delta S_1| < |\Delta S_2|$. Sin embargo, la $\Delta S_{\text{sistema aislado}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$ (ya que la positiva ΔS_2 es mayor, en valor absoluto, que la negativa). Acabamos de ver como cuando un sistema aislado **evoluciona espontáneamente su entropía crece, aumenta su desorden.**

El ejemplo anterior nos ilustra la siguiente idea, base del 2º principio: cuando en un **sistema aislado** (no intercambia materia ni energía) tiene lugar un proceso reversible, la variación de entropía es nula, ya que $Q=0$, $\Delta S=0$, en cambio, en los procesos espontáneos—y por tanto, irreversibles—la variación de entropía será positiva, $(\Delta S)_{\text{sistema aislado}} > 0$. Teniendo en cuenta que el universo en su conjunto se puede considerar un sistema aislado (pues no puede intercambiar ni materia ni energía con nada exterior a él, pues él es todo). Por eso se **suele formular el segundo principio como:**

En un proceso espontáneo (irreversible, por tanto) la entropía del universo aumenta. Es decir

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

En realidad, lo que establece este principio es que la entropía del universo (y no la del sistema) es la que aumenta en un proceso espontáneo. Por eso, **pueden darse procesos espontáneos en los que un sistema se vuelva más ordenado** (disminuya su entropía) a cambio de que el exterior aumente su entropía en una cantidad mayor, en valor absoluto, para que al sumarla la entropía del universo aumente.

Observaciones:

- Se pueden hallar S absolutos, no sólo ΔS . Si bajamos la temperatura de un sistema (a costa de extraer Q) sus partículas se irán ordenando y pasarán a líquido, a sólido, y cada vez tendrán menos energía vibratoria hasta terminar paradas, el orden perfecto. En ese estado la entropía, el desorden, será 0 y ya no se podría ordenar más. **Es el tercer principio de la termodinámica: "Cuando una sustancia pura se encuentra a 0 K en forma de cristal perfecto su entropía es 0"**. A veces se formula diciendo que la temperatura más baja que puede existir es el 0 K¹² (por eso se denomina 0 absoluto y a la escala Kelvin escala absoluta). $S(T=0 \text{ K})=0$. Se define **la entropía molar estándar de una sustancia S^0** como el incremento de entropía de 1 mol de esa sustancia en condiciones estándar (298,15 K y $10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$) con respecto a la que le correspondería en el cero absoluto. Están tabuladas y siempre son >0 (mayor desorden a 298,15 K que en el cero absoluto).
- Podemos hallar ahora ΔS como la entropía de los productos menos la de los reactivos (al ser función de estado, los productos son el final y los reactivos el principio)

¹² Dicha temperatura no puede ser alcanzada, pues supondría la ausencia total de energía y por tanto se violaría el principio mecanocuántico de indeterminación de Heisenberg. Es un límite teórico. Hasta ahora la temperatura más cercana al cero absoluto ha sido obtenida en laboratorio por científicos del MIT en 2003. Se obtuvo enfriando un gas en un campo magnético hasta medio nanokelvin ($5 \cdot 10^{-10} \text{ K}$) por encima del cero absoluto.

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reaccion}} = \sum S^{\circ}_{\text{productos}} - \sum S^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

Fíjate que las entropías de productos y reactivos no llevan el símbolo incremento delante, como en la entalpía de formación, porque tienen valores absolutos.

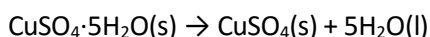
- En general: $S_{\text{gases}} > S_{\text{líquidos}} > S_{\text{sólidos}}$.

EJEMPLO: Calcula la variación de entropía en la reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{R}} = S^{\circ}(\text{CaO}(\text{s})) + S^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) - S^{\circ}(\text{CaCO}_3(\text{s})) = 1 \text{ mol} \cdot 39,7 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) + 1 \text{ mol} \cdot 213,8 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) - 1 \text{ mol} \cdot 92,9 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 160,6 \text{ J}/\text{K}$$

El valor positivo que se obtiene para la entropía en este ejercicio se puede predecir analizando el concepto de entropía. Para evaluar el signo de la entropía de un proceso se debe tener en cuenta que una reacción que origina un aumento en el número de moles de gas va siempre acompañada de un aumento de entropía. Si el número de moles de gas disminuye, ΔS será negativa.

- Si en una reacción no intervienen especies gaseosas, pero existe un aumento considerable en el número de moles de los productos respecto a los reactivos, también cabe esperar una ΔS positiva, tal es el caso de las sustancias hidratadas:



$\Delta S > 0$ pues se pasa de un mol en los reactivos a seis moles en los productos.

- Si el cambio en el número de moles no es muy significativo, podemos encontrar ΔS positivas y ΔS negativas, como por ejemplo:

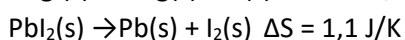
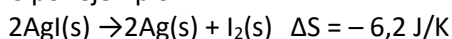


Tabla de S° (entropías molares de formación en condiciones estándar)

Sustancia	S° (J/mol·K)	Sustancia	S° (J/mol·K)	Sustancia	S° (J/mol·K)
C(diamante)	2,5	H ₂ O(l)	69,8	HI(g)	206,0
C(grafito)	5,7	Hg(l)	77,3	CO ₂ (g)	213,8
Al(s)	28,3	C ₆ H ₆ (l)	172,2	H ₂ O(g)	188,7
Na(s)	51,3	CH ₃ OH(l)	126,6	NH ₃ (g)	192,3
I ₂ (s)	117,0	CHCl ₃ (l)	202,7	H ₂ (g)	130,7
NaCl(s)	72,3	Br ₂ (l)	152,1	NO ₂ (g)	241,2
CaO(s)	39,7	H ₂ SO ₄ (l)	145,9	I ₂ (g)	260,6
SiO ₂ (s)	41,5	HNO ₃ (l)	155,6	C ₂ H ₆ (g)	229,7
Al ₂ O ₃ (s)	50,9	C ₂ H ₅ OH(l)	160,5	N ₂ O ₄ (g)	303,9
CaCO ₃ (s)	92,9	CCl ₄ (l)	214,4	Br ₂ (g)	245
NH ₄ NO ₃ (s)	151,1	NH ₄ NO ₃ (ac)	259,8	SO ₃ (g)	256,6



Ejercicios al final del tema (Apartado 8.11 de la página 29)

7.1 Energía libre de Gibbs

Vamos a dar un paso más a la hora de poder predecir la espontaneidad o no de una reacción química. Hemos visto hasta ahora que depende fuertemente de **factores energéticos** (entálpicos a $p = cte$) y del aumento del desorden, de la entropía, de **factores entrópicos**.

En el segundo principio se habla de que todos los procesos espontáneos hacen aumentar la entropía del UNIVERSO, pudiendo tener un sistema una disminución del desorden y ser espontáneo, porque el universo en su conjunto aumente su entropía.

Ej: A 25°C \rightarrow $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta S_{\text{condensación}}^0 = 70,0 - 188,7 = -118,7 \text{ J/mol} < 0$ y sin embargo, a esa temperatura, el agua se condensa espontáneamente. ¿Contradice esto el segundo principio? No, porque éste sólo dice que la entropía de universo debe aumentar en el proceso espontáneo.

$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{exterior}} > 0$, por tanto $|\Delta S_{\text{exterior}}| > |\Delta S_{\text{sistema}}|$, debe aumentar la entropía del exterior, debido al calor desprendido en la condensación, que pasa al exterior y calienta el entorno, aumentando la entropía del entorno más de lo que disminuye la del sistema, el H_2O .

Este razonamiento nos puede servir para introducir una magnitud que combina los 2 factores, entálpico y entrópico, y que predice si un proceso será o no espontáneo, **la energía libre de Gibbs**.

Sabemos por el segundo principio que:

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0 \text{ (} > 0 \text{ en procesos espontáneos y } = 0 \text{ en reversibles, en equilibrio)}$$

Pero $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{exterior}} \geq 0$

Supongamos que tenemos un sistema en el que está ocurriendo una reacción química $\text{R} \rightarrow \text{P}$. Podemos calcular, según hemos visto anteriormente, su ΔH y su ΔS . El aumento de entropía del sistema será ΔS . ¿Y el del exterior? Podemos hallarlo usando la expresión $\Delta S = Q/T$. Ese calor será el que reciba el exterior. El calor desprendido o absorbido por el sistema será cedido al exterior o tomado del exterior. Es decir, si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) ese calor pasará al exterior, que lo recibirá aumentando su energía interna. Para el exterior ese calor será positivo (entrante) y se podrá calcular como $Q = -\Delta H$. Igual ocurrirá si es endotérmica, en ese caso el calor necesario para la reacción ($\Delta H > 0$) lo recibirá nuestro sistema del exterior, que lo perderá. Para el exterior, ese calor será negativo, $Q = -\Delta H$. (El signo marca el punto de vista del sistema o del exterior. Si yo pierdo un euro, para mí es -1 , pero para el que se lo encuentre es $+1$, y el euro es el mismo). El aumento de entropía podemos escribir entonces en la ecuación anterior:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S \text{ y } \Delta S_{\text{exterior}} = -\Delta H/T$$

Sustituyendo:

$$\Delta S - \Delta H/T \geq 0$$

Multiplicamos por T en los 2 miembros

$$T \Delta S - \Delta H \geq 0$$

Si multiplicamos por -1 (por aquello de conseguir que ΔH , el término más importante, esté el primero y positivo)

$$\Delta H - T \Delta S_{\text{sistema}} \leq 0 \text{ (ojo, la desigualdad se ha invertido. } < 0 \text{ para espontáneos y } = 0 \text{ para equilibrio)}$$

Al primer término se le denomina **variación de la energía libre de Gibbs**, ΔG (antiguamente conocida como entalpía libre, se denomina así en honor al físico americano J.W. Gibbs (1839–1903))¹³

¹³ La definición de energía libre (no de la variación de G, sino de G) es $G = H - TS$, si aplicamos incrementos $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$. Si $T = \text{cte}$ $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Como todas las que intervienen son función de estado, G también lo será.

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

En los procesos isotérmicos ($T = \text{cte}$) e isobáricos ($p = \text{cte}$) se puede decir que:

Si $\Delta G < 0$ el proceso es espontáneo e irreversible en esas condiciones de p y T .

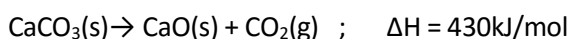
Si $\Delta G = 0$ el proceso se encuentra en equilibrio

Si $\Delta G > 0$ el proceso no es espontáneo (lo será su inverso)

Vemos que efectivamente, como comentábamos al principio, el factor que más va a influir en la espontaneidad de una reacción química es su entalpía, y si es exotérmica ($\Delta H < 0$) es muy probable que sea espontánea ($\Delta G < 0$), pero el factor entrópico, $T\Delta S$, también puede afectar y si en la transformación aumenta el orden (y por tanto disminuye la entropía, $\Delta S < 0$), $-T\Delta S$ será positivo y puede hacer que si la reacción es débilmente exotérmica sea no espontánea. Vamos a analizar los posibles casos.

Toda reacción **exotérmica** ($\Delta H < 0$) en la que **auge el desorden** ($\Delta S > 0$) será **siempre espontánea** y la variación de energía libre, ΔG , siempre será **negativa**. De igual manera, aquellas reacciones **endotérmicas** ($\Delta H > 0$) en las que se **auge el orden del sistema** ($\Delta S < 0$) **nunca serán espontáneas**, pues ΔG será siempre **positivo**.

Ahora bien, existen reacciones donde los términos **entálpico** y **entrópico** están enfrentados, y será la temperatura la magnitud que determine la espontaneidad o no del proceso. Observemos esto en un caso concreto, la descomposición del carbonato de calcio:



1. ΔH es positivo, lo que indica que la reacción es endotérmica.
2. Se pasa de una molécula en estado sólido a una molécula de sólido y otra de gas, con lo que el desorden aumentará, ΔS positivo.

Como tanto ΔH como $T\Delta S$ son positivos, el signo de la energía libre $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ dependerá del valor de T :

- a) Si T es pequeño, ΔH será $> T\Delta S$, con lo que ΔG será positivo y el proceso nunca será espontáneo.
- b) Si T es grande, ΔH será $< T\Delta S$, con lo que ΔG será negativo y el proceso será espontáneo.
- c) Existirá un valor de T en el que se cumpla que $\Delta H = T\Delta S$, con lo que $\Delta G = 0$ y el proceso se encontrará en equilibrio.

Podemos analizar la influencia de los términos entálpicos y entrópicos

ΔH	ΔS	ΔG	Observaciones
Negativa	Positiva	Negativa	Espontánea a cualquier T, T no influye.
Positiva	Negativa	Positiva	No espontánea. Ocurre el proceso inverso.
Positiva	Positiva	a T baja, Positiva	A T baja no es espontánea, si $\Delta H > T\Delta S$
		a T alta, Negativa	A T alta la reacción es espontánea, si $T\Delta S > \Delta H$.
Negativa	Negativa	a T baja, Negativa	A T baja será espontánea, si $\Delta H > T\Delta S$
		a T alta, Positiva	A T alta no es espontánea, si $T\Delta S > \Delta H$

7.2 Energía libre estándar y energía libre estándar de formación.

A las energías libres, lo mismo que hicimos en el caso de las entalpías, se les da un valor "absoluto" asignando un valor cero a ciertos estados de referencia. En el caso de elementos y compuestos el estado

estándar o de referencia es, de nuevo, su forma física más estable a la presión de una atmósfera y a una temperatura constante de 25°C.

$$G^{\circ}_{\text{elementos}} = 0$$

Definiremos la **energía libre estándar de formación** de un compuesto en las condiciones estándar ($T = 298,15 \text{ K}$ y $p = 1 \text{ atm}$) como el cambio de energía libre necesario para formar **un mol** de compuesto a partir de los elementos en estado fundamental en esas condiciones de presión y temperatura. Estos valores de ΔG°_f los tenemos tabulados para las principales sustancias.

Sustancia	ΔG°_f	Sustancia	ΔG°_f	Sustancia	ΔG°_f
H ₂ O (l)	-237,13	NO(g)	+88,55	CH ₃ CH ₂ OH(l)	174,78
H ₂ O (g)	-228,57	H ₂ S(g)	-33,56	CH ₃ COOH (l)	-389,9
H ₂ O ₂ (l)	120,35	SO ₂ (g)	-300,19	C ₆ H ₆ (l)	+124,3
HCl (g)	-95,30	SO ₃ (g)	-371,06	H ₂ SO ₄ (l)	-690,00
HI (g)	+1,70	NH ₃ (g)	-16,45	KCl (s)	-409,14
HBr (g)	-53,45	HNO ₃ (l)	-80,71	NaCl(s)	-384,14
CO(g)	-137,17	CH ₄ (g)	-50,72	NaOH (s)	-379,49
CO ₂ (g)	-394,36	C ₂ H ₄ (g)	+68,15	CaO (s)	-604,03
NO ₂ (g)	+51,31	C ₂ H ₆ (g)	-32,82	AgCl(s)	-109,79
N ₂ O ₄ (g)	+97,89	CH ₃ OH(l)	-166,27	CuO(s)	-129,7

Energías libres estándar de formación de algunas sustancias, en kJ/mol (tomado de http://www.rlabato.com/isp/qui/qui_fis_2011-001.pdf)

7.2.1 CÁLCULO DE ΔG° DE UNA REACCIÓN A PARTIR DE DATOS TABULADOS.

Teniendo en cuenta que ΔG es una función de estado, que solo depende de los estados inicial y final, y que tenemos tabulados los valores de la energía libre normal de formación, ΔG°_f , para diferentes compuestos, podemos calcular su variación en una reacción sin más que sumar las energías libres de los reactivos y productos que intervienen en la misma. La variación de energía libre de una reacción química se define cómo:

$$\Delta G = \sum n_{\text{productos}} \Delta G^{\circ}_f(\text{productos}) - \sum n_{\text{reactivos}} \Delta G^{\circ}_f(\text{reactivos})$$

Podemos concluir que ya estamos en condiciones de determinar si una reacción es espontánea o no, pero es conveniente distinguir entre **espontaneidad y rapidez** de una reacción química. Que una reacción sea espontánea significa que existe una tendencia natural para que la reacción se realice, pero puede que sea tan lenta, que en la práctica no se aprecie ningún cambio. Así, la combustión de la gasolina es espontánea, sin embargo, a menos que se aplique una chispa, la gasolina puede mantenerse en contacto con el aire durante largos periodos de tiempo sin que reaccione. Si una reacción es espontánea pero lenta, siempre es posible encontrar medios para acelerar el proceso, tales como elevar la temperatura o emplear un catalizador. Una reacción espontánea es una reacción termodinámicamente posible. Si una reacción no es espontánea, como la inversa de la anterior (conversión de CO₂ y H₂O en gasolina) jamás existirá un catalizador que la haga posible. Por lo tanto, el concepto de reacción espontánea o no espontánea permite al químico ver los límites de lo posible.



Ejercicios al final del tema (Apartado 8.12 de la página 30)

8 EJERCICIOS PARA CLASE

8.1 Calor

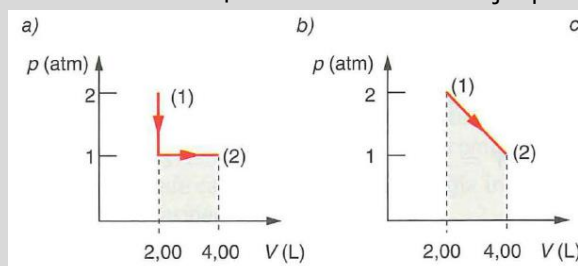
- 1.- (SMP₁) Determina la cantidad de calor necesaria para aumentar en 30°C la temperatura de 2 moles de agua líquida.

Recuerdas los problemas de equilibrio térmico:

- 2.- Mezclar 800 gramos de agua a 20 °C con 500 gramos de aceite a 60 °C. Calcula la temperatura en el equilibrio térmico. Dato: $c(\text{agua}) = 4180 \text{ J/KgK}$; $c(\text{aceite}) = 2450 \text{ J/KgK}$. **Recuerda:** $Q_{\text{cedido}} + Q_{\text{ganado}} = 0$ (o $Q_{\text{cedido}} = -Q_{\text{ganado}}$, ya que ambos tienen signos distintos y son iguales en valor absoluto en un sistema aislado)
- 3.- Se deja caer una pieza de metal de 45 gramos a 2000 °C en un recipiente que contiene medio litro de agua a 20°C. Si la temperatura final en el equilibrio térmico es 80 °C, determina el calor específico del metal.

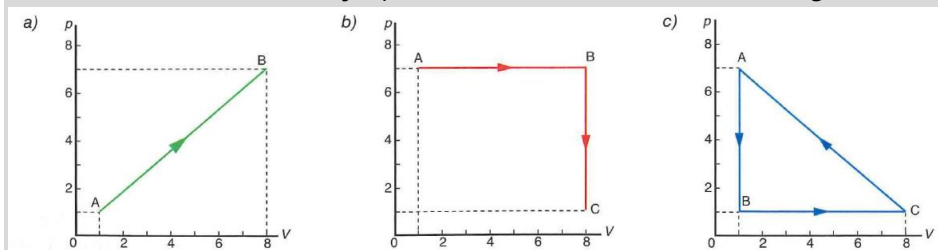
8.2 Trabajo

- 4.- (MGE₁) A temperatura constante de 10 °C, 0,172 moles de un gas se expanden desde un volumen de 2 L hasta otro de 4 L. Determina el trabajo que se efectúa si el proceso se realiza:



Sol: $-2 \text{ atm}\cdot\text{L}$ y $-3 \text{ atm}\cdot\text{L}$

- 5.- (MGA₄) Halla el trabajo que se efectúa cuando un mol de un gas realiza los siguientes procesos



S: $-2,84 \text{ kJ}$, $-4,96 \text{ kJ}$ y $2,13 \text{ kJ}$

8.3 Primer principio de la termodinámica

- 6.- (MGE₂) En una reacción química, el sistema absorbe del entorno 800 calorías y realiza un trabajo de expansión de 2 kJ. ¿Cuánto ha variado su energía interna?

S: $\Delta U = 1344 \text{ J}$

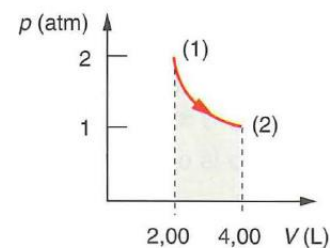
- 7.- (MGA₅) Determina la variación de energía interna que sufre un sistema cuando:
- Realiza un trabajo de 600 J y cede 40 calorías al entorno.
 - Absorbe 300 calorías del entorno y se realiza un trabajo de compresión de 5 kJ.
 - Se comprimen 200 cm³ a una presión constante de 1,4 atm.

S: $\Delta U = -767,2 \text{ J}$, $+6254 \text{ J}$ y $28,34 \text{ J}$

8.4 Aplicaciones del primer principio de la termodinámica: procesos isotermos

- 8.- (MGE1) A temperatura constante de 10 °C, 0,172 moles de un gas se expanden desde un volumen de 2 L hasta otro de 4 L. Determina el trabajo que se efectúa si el proceso se realiza como indica la figura

$$S: -2,77 \text{ atm}\cdot\text{L}$$



8.5 Aplicaciones del primer principio de la termodinámica: Relación Q_v - Q_p .

- 9.- (MGA6) Contesta razonadamente a las siguientes preguntas:
- Un sistema realiza un trabajo sin que se le comunique calor. ¿Podrá hacerlo de manera indefinida?
 - Cuando un sistema se expande sin intercambio de calor, ¿su energía interna aumenta?
 - En los procesos isotérmicos, ¿qué relación existe entre el calor y el trabajo que el sistema intercambia con el entorno?
 - En los procesos a volumen constante, ¿es inviable una reacción exotérmica?
 - En los procesos isobáricos ¿un aumento en el volumen del sistema indica que el proceso es endotérmico?
- 10.- (MGE3) En la combustión de una muestra de 7,00 g de tolueno ($C_6H_5CH_3$) a presión atmosférica y 25 °C se desprendieron 300 kJ. Calcula:
- El calor que se hubiera desprendido en un recipiente cerrado.
 - La variación de energía interna que ha tenido lugar, expresada en kJ/mol.

$$S: a) 299,6 \text{ kJ}; b) -3938 \text{ kJ/mol}$$

- 11.- (MGA7) Justifica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
- El calor de una reacción a volumen constante es siempre menor que el calor de una reacción a presión constante.
 - En ciertas reacciones químicas, la variación de entalpía coincide con la variación de la energía interna.
 - En la naturaleza, los procesos isobáricos son más frecuentes que los procesos isócoros.
- 12.- (MGA8) La estequiometría de una hipotética reacción entre gases es: $A + 3 B \rightarrow 2 C$. Si la reacción es exotérmica a presión constante, ¿a volumen constante se desprenderá más o menos calor? ¿Y si el compuesto B fuera líquido?

$$Q_p < Q_v (\Delta n_{\text{gases}} = -2) \text{ y } Q_p > Q_v (\Delta n_{\text{gases}} = 1)$$

- 13.- (MGA9) La reacción entre 1 g de cinc y ácido sulfúrico en exceso desprende 2 405 J en un recipiente abierto y 2 443 J en un recipiente cerrado. ¿A qué se debe esa diferencia?

$$S: \Delta n_{\text{gases}} = 1; Q_p > Q_v$$

- 14.- (56-S09) La combustión del metano, $CH_4(g)$, produce dióxido de carbono (g) y agua (l), siendo $\Delta H_{\text{combustión}} = -802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Calcule la cantidad de energía desprendida cuando se queman 3 gramos de metano gas. (1,0 punto)
 - Que presión generará el CO_2 desprendido si se recoge a 25 °C en un recipiente de 5 litros. (0,5 puntos)
 - Calcule el volumen de agua líquida que se produce. (0,5 puntos)

$$S: a) -150,375 \text{ kJ}; b) p = 0,916 \text{ atm}; c) 6,75 \text{ cm}^3$$

15. (188-J15) Se almacena propano, C_3H_8 , en una cisterna para utilizarlo como combustible:
- Calcule su entalpía estándar de combustión. (0,5 puntos)
 - Calcule la energía que se desprenderá al quemar 1 m³ de dicho combustible gaseoso medido en condiciones normales de presión y temperatura. (1,0 puntos)
 - Sin hacer cálculos, y considerando que el H_2O producto de la combustión está en estado líquido, ¿cuál sería previsiblemente el signo de la variación de entropía? (0,5 puntos)
- Datos: $\Delta H_f^\circ(C_3H_8)(g) = -103,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(CO_2)(g) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(H_2O)(l) = -285,8 \text{ kJ/mol}$

$$S: -2220 \text{ kJ/mol}; -99,1 \cdot 10^3 \text{ kJ}; \Delta S < 0$$

8.6 Métodos para hallar ΔH : método calorimétrico

16.- (MGE6) Cuando se queman 5 g de benceno, $C_6H_6(l)$, en una bomba calorimétrica a volumen constante, se comprueba que la temperatura de los 5 kg de agua que envuelve el reactor pasa de 20 °C a 30 °C. Determina la entalpía de combustión del benceno en condiciones estándar. Datos: calor específico del agua = 4,18 KJ/kg°C.

S: -3264 kJ/mol

17.- (MGA17) Teniendo en cuenta las siguientes entalpías de combustión:

ΔH_c carbón = -394 kJ/mol; ΔH_c metano (gas natural) = -890 kJ/mol; ΔH_c butano = -2880 kJ/mol; ΔH_c octano (gasolina) = -5460 kJ/mol.

- ¿Qué sustancia genera más calor por gramo de masa?
- ¿Qué desventajas tienen el carbón y el octano frente a los demás?
- ¿Qué ventaja presenta el gas natural frente a los demás?
- ¿Cuál consideras que sería el más beneficioso para una instalación industrial ubicada en tu localidad?

S: $CH_4 > C_4H_{10} > C_8H_{18} > C$

8.7 Métodos para hallar ΔH : Ley de Hess

18.- (79-JE10) Calcule, aplicando la Ley de Hess, a partir de las entalpías de combustión dadas:

a) La variación energética de la siguiente reacción: $C_{\text{grafito}}(s) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$ (1,5 puntos).

b) La energía liberada cuando se quema un litro de propano medido en condiciones normales. (0,5 puntos).

DATOS: Entalpías normales de combustión (kJ · mol⁻¹) $C_{\text{grafito}}(s) = -393,5$; $C_3H_8(g) = -2219,9$; $H_2(g) = -285,8$.

S: a) -103,8 KJ/mol de C_3H_8 ; b) $Q = -99,10$ kJ.

19.- (164-J14) Las entalpías de combustión del 1,3-butadieno, $C_4H_6(g)$; hidrógeno, $H_2(g)$; y butano, $C_4H_{10}(g)$, son: -2539,4 kJ/mol, -286,1 kJ/mol y -2879,1 kJ/mol, respectivamente. En todos los casos, el agua formada está en estado líquido.

- Escriba las ecuaciones de esas reacciones de combustión. (0,6 puntos)
- Calcule la energía de la siguiente reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano: $C_4H_6(g) + 2 H_2(g) \rightarrow C_4H_{10}(g)$ (1,4 puntos)

S: -232,5 kJ/mol de C_4H_6

8.8 Métodos para hallar ΔH : Entalpías de formación

20.- (MGA20) Calcula la entalpía de formación estándar del etino ($CH \equiv CH$), sabiendo que las entalpías de combustión del C (s), $H_2(g)$ y etino (g) son, respectivamente: -393,5; -285,8; y -1300 kJ/mol.

S: 227,2 kJ/mol etino

21.- (SMA10) Las entalpías de combustión de las formas alotrópicas¹⁴ del S son: $S(\text{rómico}) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ $\Delta H_R = -296,9$ kJ/mol; $S(\text{monoclínico}) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ $\Delta H_R = -297,2$ kJ/mol:

- Calcula la entalpía estándar de la reacción $S(\text{rómico}) \rightarrow S(\text{monoclínico})$
- Cuál es la forma más estable del azufre.
- Dibuja el diagrama de niveles de entalpía correspondiente

S: a) 0,3 kJ/mol

¹⁴ Alotropía : es la propiedad de algunos elementos químicos de poseer estructuras químicas diferentes. Por ejemplo, el oxígeno puede existir como oxígeno atmosférico (O_2) y como ozono (O_3), que genera el olor penetrante distintivo en las proximidades de las caídas de agua. El fósforo se manifiesta como fósforo rojo y como fósforo blanco (P_4), de características físicas distintas. El carbono, como grafito, diamante, grafeno y fullereno. El S presenta 2 estructuras cristalinas: el octaedro ortorrómbico (azufre α) y el prisma monoclinico (azufre β), siendo la temperatura de transición de una a otra de 96 °C; en ambos casos el azufre se encuentra formando moléculas de S_8 con forma de anillo.

- 22.- (MGA12) Escribe la ecuación de formación de las siguientes sustancias a partir de sus elementos:
 a) Glucosa (s): $C_6H_{12}O_6$. b) Propanol (l) : $CH_3-CH_2-CH_2OH$. c) Ácido 2,3-dihidroxibutanodioico (s): $COOH-CHOH-CHOH-COOH$. d) Carbonato cálcico (s) : $CaCO_3$.
- 23.- (MGE4) Cuando en condiciones estándar reacciona 1 g de carbono con hidrógeno molecular para formar metano, se desprenden 6 242 J. Halla la entalpía de formación del metano.
S: -74,9 kJ/mol
- 24.- (23-Jo8) El carbonato de calcio (s) se descompone térmicamente en óxido de calcio (s) y dióxido de carbono (g).
 a) Calcule, a partir de los datos que se le da, el calor de la reacción de descomposición. (1,2 puntos)
 b) Calcule el calor absorbido o desprendido en el proceso si se obtienen 12,8 g de óxido de calcio. (0,8 puntos)
 Datos: $\Delta H_f^\circ CaO(s) = -633 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ CO_2(g) = -393 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ CaCO_3(s) = -1207 \text{ kJ/mol}$
S: a) + 181 kJ; b) 41,4kJ absorbidos
- 25.- (73-JE10) La descomposición térmica del carbonato de calcio sólido produce óxido de calcio sólido y dióxido de carbono gas. Calcule:
 a) La entalpía estándar de la reacción de descomposición. (1,0 puntos).
 b) El volumen de CO_2 medido a 25 °C y 1 atm, que se podrá obtener mediante dicha reacción cuando se emplean 5.000 kJ. (1,0 puntos).
 DATOS: Calores estándar de formación ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) $CaCO_3 = -1207$; $CaO = -635$; $CO_2 = -393$.
S: a) $\Delta H_r^\circ = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $V = 682,57 \text{ L}$.
- 26.- (121-J12) La entalpía de combustión del benceno es -3267,4 kJ/mol. Calcule:
 a) El valor de la entalpía de formación del benceno líquido. (1,5 puntos)
 b) La energía implicada en la combustión de 100 g de benceno líquido. (0,5 puntos)
 Datos: $\Delta H_f^\circ CO_2(g) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ H_2O(l) = -285,8 \text{ kJ/mol}$
S: a) $\Delta H_f^\circ = 49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = -4.188,97 \text{ kJ}$.
- 27.- (158-S13) Dada la reacción del carburo cálcico con agua: $CaC_2(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$
 a. Calcule su variación de entalpía estándar. (1,0 puntos)
 b. ¿Qué calor se desprende en la combustión de 100 dm³ de acetileno, C_2H_2 , medidos a 25 °C y 1 atm? (1,0 puntos)
 Datos: Entalpías de formación en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $CaC_2(s) = -59,0$; $CO_2(g) = -393,5$; $H_2O(l) = -285,8$; $Ca(OH)_2(s) = -986,0$; $C_2H_2(g) = 227,0$
- 28.- (132-S12) Sabiendo que en la combustión de 1 kg de carbón se desprenden $3,81 \cdot 10^4$ kJ. Calcule:
 a) La entalpía estándar de combustión del CH_4 . (0,5 puntos)
 b) La energía que se desprende en la combustión de 1 kg de CH_4 . (0,5 puntos)
 c) El volumen de CH_4 , medido a 25 °C y 1 atm de presión, que es necesario quemar para producir la misma energía que en la combustión de 1 kg de carbón. (1,0 puntos)
 Datos: $\Delta H_f^\circ CH_4 = -75 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ CO_2 = -394 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ H_2O(l) = -286 \text{ kJ/mol}$
S: a) $\Delta H_c^\circ = -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $5,57 \cdot 10^4 \text{ kJ}$; c) $V = 1045 \text{ L}$.
- 29.- (MGA18) Un proceso industrial necesita 36 200 kJ, que se obtienen quemando, a 25°C y 1 atm de presión, 422 L de una mezcla de etano y propano. Calcula:
 a) El calor de combustión del etano y del propano.
 b) La composición molar, en porcentaje, del gas utilizado.
 Datos: entalpías de formación estándar (kJ/mol): ΔH_f° etano (g) = -85; ΔH_f° propano (g) = -104; ΔH_f° dióxido de carbono (g) = -394; ΔH_f° agua (l) = -286.
S: 19% molar de etano y 81% molar de propano

8.9 Métodos para hallar ΔH : Entalpías de enlace

30.- (MGE9) Determina el calor que se desprende en la hidrogenación de etino a etano a partir de los datos de la Tabla 3.2. Compara el resultado con el obtenido en un ejercicio anterior.

$$S: \Delta H_R = -319 \text{ kJ}$$

31.- (MGA22) A partir de los datos de la Tabla, calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano. Compara el resultado con el obtenido en el ejercicio 30.

$$S: -252 \text{ kJ/mol}$$

32.- (MGA23) Calcula la entalpía de la reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ a partir de:

a) Las energías de enlace, en kJ/mol: C-H = 414; Cl-Cl = 244; C-Cl = 330; H-Cl = 430.

b) Las entalpías de formación, en kJ/mol: $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -74,9$; $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{Cl}) = -82$; $\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) = -92,3$

$$S: -102 \text{ kJ/mol y } -99,4 \text{ kJ/mol}$$

33.- (MGA24) El eteno se hidrogena para dar etano, según: $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3(\text{g})$. $\Delta H_R = -130 \text{ kJ}$. Calcula la energía del enlace C=C, si las energías de enlaces C-C, H-H y C-H son, respectivamente, 347, 436 y 414 kJ/mol.

$$S: 609 \text{ kJ/mol}$$

34.- (MGA25) A partir de los siguientes datos: Entalpía estándar de sublimación del C(s) = 717 kJ/mol; Entalpía de formación del $\text{CH}_3-\text{CH}_3(\text{g}) = -85 \text{ kJ/mol}$; Entalpía media del enlace H-H = 436 kJ/mol. Entalpía media del enlace C-C = 347 kJ/mol;

a) Calcula la variación de entalpía de la reacción: $2 \text{ C}(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3(\text{g})$ e indica si es exotérmica o endotérmica. b) Determina el valor medio del enlace C-H.

$$S: -1519 \text{ kJ y } 413 \text{ kJ/mol}$$

8.10 Segundo principio. Entropía

35.- (MGE10) Calcula la variación de entropía que tiene lugar cuando se funde 1 kg de hielo a 0°C y presión atmosférica (es un proceso reversible). Dato: calor latente de fusión del hielo = 334 J/g.

$$S: \Delta S = 1,22 \text{ kJ/K}$$

36.- (MGE11) Indica el signo de la variación de entropía que cabe esperar en las siguientes reacciones:

a) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$; b) $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

c) $2 \text{ HCl}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$; d) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

8.11 Cálculos de la variación de entropía:

37.- (MGE12) Calcula la variación de entropía, en condiciones estándar, de la reacción de descomposición del amoníaco. Datos: $S^\circ(\text{NH}_3) = 192,3 \text{ J/K}$; $S^\circ(\text{N}_2) = 191,5 \text{ J/K}$; $S^\circ(\text{H}_2) = 130,7 \text{ J/K}$.

$$\text{Solución: } \Delta S_R^\circ = 199 \text{ J/K}$$

38.- (117-S11) Prediga, justificando las respuestas, si el cambio de entropía del sistema es positivo o negativo para las siguientes reacciones:

a. $2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ (1,0 puntos)

b. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ (1,0 puntos)

39.- (MGA27) Justifica si en los siguientes procesos se produce un aumento o una disminución de entropía del sistema:

a) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$; b) $\text{Be}(\text{s}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{BeO}(\text{s})$

c) $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; d) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$

e) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ HCl}(\text{g})$

40.- (MGA28) Contesta las siguientes preguntas:

a) ¿Por qué todos los valores de entropía de las sustancias son positivos?

b) ¿Qué afirma el tercer principio de la Termodinámica?

c) ¿Puede haber reacciones espontáneas en las que la entropía del sistema disminuya?

41.- (MGA29) Calcula la variación de entropía al formarse $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a partir de $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$.

Datos: $S^\circ \text{H}_2(\text{g}) = 130,7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ $S^\circ \text{O}_2(\text{g}) = 204,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ $S^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 69,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

S: $-163,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

8.12 Energía libre de Gibbs:

42. (193-S15) Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:

a. Explique cómo se puede predecir si una reacción ocurrirá de forma espontánea en función de los valores de ΔH° y ΔS° . (1,2 puntos)

b. Los valores ΔS° y ΔH° para la descomposición térmica de un óxido de nitrógeno según la reacción $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ son, respectivamente, $75,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $43,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Determine a partir de qué temperatura la reacción anterior se producirá espontáneamente. (0,8 puntos)

S: b. $T > 583,8 \text{ K}$ ($310,6 \text{ }^\circ\text{C}$)

43.- (70-J10) Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno para dar agua y oxígeno a 298 K.

a) Calcule ΔH° y ΔS° estándar de la reacción. (1,4 puntos).

b) Razone si el peróxido de hidrógeno será estable a 298 K. (0,6 puntos).

DATOS: $\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$; $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = -187,8$. $S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 69,9$; $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = 109,6$; $\text{O}_2(\text{g}) = 205,1$.

S: a) $\Delta H = -98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S = 62,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

44.- (12-S07) En relación con la energía libre estándar de reacción:

a) Defina dicho concepto. (0,6 puntos)

b) Defina las condiciones estándar para los estados de la materia: gas, líquido, elementos químicos sólidos y disoluciones. (0,8 puntos)

c) Calcule los cambios de energía libre estándar para la reacción de combustión del metano (CH_4). (0,6 puntos)

Datos: $\Delta G_f^\circ (\text{CH}_4) = -50,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -237,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_f^\circ (\text{CO}_2) = -394,4 \text{ kJ/mol}$

S: $\Delta G^\circ = -818 \text{ kJ}$

45.- (144-J13) Se pretende obtener etileno a partir de grafito e hidrógeno a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una atmósfera de presión, según la reacción: $2 \text{C}(\text{grafito}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$. Calcule:

a) La entalpía de reacción en las condiciones estándar. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? (0,8 puntos)

b) La variación de energía libre de Gibbs en las condiciones estándar. ¿Es espontánea la reacción en las condiciones dadas? (1,2 puntos)

Datos: $\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = 52,5 \text{ kJ/mol}$ $S^\circ \text{C}(\text{grafito}) = 5,7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$; $S^\circ (\text{H}_2(\text{g})) = 130,6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$; $S^\circ (\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = 219,2 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

S: a) $\Delta H_f^\circ = 52,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; b) $\Delta G = 38,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

46.- (152-S13) Explique razonadamente las siguientes cuestiones:

a. Se sabe que la reacción $\text{A}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$ es espontánea. Si en esta reacción ΔS es positivo, ¿podemos deducir que ΔH debe ser negativo? (0,7 puntos)

b. ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿Qué condiciones deben cumplirse para ello? (0,7 puntos)

c. Una determinada reacción es exotérmica y espontánea si se realiza a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica. ¿Qué puede decir (magnitud o signo) acerca de los valores de ΔH y ΔG ? (0,6 puntos)

47.- (MGA32) En una hipotética reacción $2\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{A}_2(\text{g})$ que es exotérmica:

a) ¿Qué signo tendrá ΔS ?

b) ¿El proceso será espontáneo a temperaturas altas? ¿Y a temperaturas bajas?

c) Si la reacción fuera endotérmica, ¿cuándo sería espontáneo el proceso?

RESTO DE EJERCICIOS PAU CYL 2007-2014

48.- **(44-J09)** El $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se descompone térmicamente para dar $\text{CaO}(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$.

a. Calcule el cambio de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48,02 g de CO_2 . (1,0 punto)

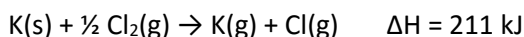
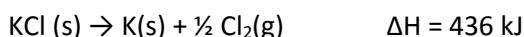
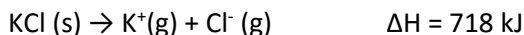
b. Razone la espontaneidad de una reacción química en función de los posibles valores positivos o negativos de ΔH y ΔS . (1,0 punto)

Datos: $\Delta H_f^\circ \text{CaO}(\text{s}) = -635,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{CaCO}_3(\text{s}) = -1206,9 \text{ kJ/mol}$

S: 194,0 kJ

49.- **(60-S09)** Conteste razonadamente a las siguientes cuestiones

a. Dadas las reacciones:



Calcule la ΔH para la reacción: $\text{K}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$ (1,0 punto)

b. Una reacción es espontánea a 975 °C pero no es espontánea a 25 °C. ¿Qué signos tendrán ΔH° y ΔS° para dicha reacción? (1,0 punto)

S: 71 kJ

50.- **(80-JE10)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Para una reacción química $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \leftrightarrow \text{C}(\text{g})$, donde $\Delta H = -80 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -190 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Calcule cuál es el límite de temperatura a la que se puede trabajar para que la reacción sea espontánea. ¿Qué significan los signos negativos de ΔH y de ΔS ? (1,0 puntos).

b) Nombre y formule los siguientes compuestos orgánicos: (1,0 puntos).

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ Metil etil éter

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ Metanoato de propilo

$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ Dietilamina

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ Pentanal

C_6H_{14} Metil propeno.

S: a $T < 421,1 \text{ K}$ será espontánea; $\Delta H^\circ < 0$ reacción exotérmica; $\Delta S^\circ < 0$ disminución del desorden.

51.- **(178-S14)** Para el proceso $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ a 298 K, calcule:

a. La entalpía de reacción indicando si es un proceso exotérmico o endotérmico. (Hasta 0,5 puntos)

b. La variación de entropía y energía libre. Indique si se trata de un proceso espontáneo en estas condiciones, y en qué intervalo de temperaturas lo será (suponga que la entalpía y la entropía no varían con la temperatura). (1,0 puntos)

c. En qué sentido se desplazaría el equilibrio si:

• Se aumentase la temperatura a presión constante.

• Se disminuyese la presión total a temperatura constante. (0,5 puntos)

Datos: $\Delta H_f^\circ \text{N}_2\text{O} = 81,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{NO}_2 = 33,2 \text{ kJ/mol}$

$S^\circ \text{N}_2\text{O} = 220,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $S^\circ \text{NO}_2 = 240,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $S^\circ \text{O}_2 = 205,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Ampliación (NO PAU) : Variación de la energía libre de Gibbs con la presión

Nos vendrá muy bien, sobre todo para cuando estudiemos el equilibrio químico, conocer como varia la energía libre de Gibbs con la presión.

Según la definiciones de G y de H

$$G=H-TS \text{ y } H=U+pV$$

Si las combinamos

$$G=U+pV-TS$$

Diferenciando

$$dG=dU+d(pV)-d(TS)=dU + pdV + Vdp -TdS - SdT$$

Si suponemos que no hay cambios de volumen ($dV=0$) y recordamos que $\Delta U=Q_v$ tendremos

$$dG=Q_v+Vdp-TdS-SdT$$

Si el proceso es reversible (sucesivos estados de equilibrio) $dS=Q/T$, de donde $Q=TdS$ y nos queda

$$dG=Vdp-SdT$$

Si mantenemos la temperatura constante ($dT=0$), ya que lo que queremos es ver los cambios de presión

$$dG=Vdp$$

Los sólidos y los líquidos son poco compresibles; por ello, las variaciones de energía de Gibbs que corresponde a un incremento ordinario de la presión pueden considerarse despreciables. Sin embargo, no es así en el caso de los gases. Consideremos 1 mol de gas perfecto cuya presión a temperatura constante pasa de p_1 a p_2 ; como $v=RT/p$, la variación de energía libre de Gibbs será:

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} dG = G_2 - G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V dp = RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Si tomamos $p_1= 1 \text{ atm}$, G_1 será G^0 y por tanto

$$G_p=G^0+RT \ln p$$

Que nos permite conocer la entalpia libre de un mol de gas perfecto a la presión p , conociendo su entalpia libre en las condiciones estándar G^0 .