

Termodinámica

Química

Elemental

Prof. Leopoldo Simoza L.

2015



Contenido

1.- Introducción.....	4
2.- Leyes fundamentales de las reacciones químicas: conservación de la masa y de la energía	5
3.- Definición de sistema termodinámico y de entorno	5
4.- Tipos de sistemas termodinámicos	7
5.- Variables Termodinámicas y Función de Estado	8
5.1.- Variables termodinámicas: extensivas e intensivas.....	8
5.2.- Unidades de energía calórica	9
6.- Procesos isoterms, isobáricos, isocoros y adiabáticos	10
7.- Definición de función de estado.....	11
8.- Transferencia de energía como trabajo. Trabajo de expansión y compresión de un gas	12
9.- Criterio de signos en el trabajo de compresión y expansión de un gas	13
10.- Capacidad calórica específica o calor específico de una sustancia	15
11.- Capacidad calórica molar de una sustancia.....	16
12.- Primera Ley de la Termodinámica. Aplicación a las reacciones químicas.....	16
13.- Transferencia de Calor en una reacción Química a Volumen Constante.....	19
14.- Transferencia de calor a presión constante. Concepto de entalpía (H).....	24
15.- Relación entre el calor a presión constante y el calor a volumen constante (Q_p y Q_v).....	27
15.1.- Relación entre Q_p y Q_v para sólidos y líquidos.....	27
15.2.- Relación entre Q_p y Q_v para gases	27
16.- Definición de entalpía de reacción estándar. Reacciones endotérmicas y reacciones exotérmicas. Diagramas entálpicos.....	29
17.- Ecuaciones termoquímicas.....	30
18.- Reacciones endotérmicas y reacciones exotérmicas	31
19.- Distintos tipos de entalpías de reacción: entalpías de combustión y entalpías de formación. .	32

20.- Diagramas entálpicos	32
21.- Definición de entalpía de formación	36
22.- Cálculo de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación.....	39
23.- Definición de entalpía de enlace o energía de enlace	46
24.- Cálculo de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de enlace.....	49
25.- Cálculo de la entalpía de una reacción por la Ley de Hess	53
26.- Cambios de entalpía en procesos físicos: Fusión, Vaporización y Sublimación.	60
27.- Espontaneidad de las reacciones químicas. Concepto de entropía	62
27.1.- Concepto de espontaneidad de las reacciones químicas	62
27.2.- El concepto de entropía: el grado de desorden de los sistemas químicos	63
28.- El aumento de entropía del Universo. Segundo Principio de la Termodinámica.....	64
29.- Tercer Principio de la Termodinámica. Entropía molar estándar.	66
29.1.- Cálculo de la variación de entropía de una reacción con las entropías molares estándar .	68
29.2.- Termoquímica: Deducción cualitativa del signo de la entropía de reacción	70
30.- Concepto de energía libre de Gibbs	76
31.- Energías libres de Gibbs de formación y de reacción	78
32.- Cómo predecir la espontaneidad de una reacción química con la variación de energía libre...	81
Ejercicios Propuestos:	86

1.- Introducción.

En todo proceso, tanto físico como químico, se pone de manifiesto una variedad de energías y es el estudio de estas energías lo que nos permite alcanzar cierta comprensión de los conceptos fundamentales que permiten explicar, a su vez, los fenómenos observados.

La rama de la ciencia que estudia estas energías en todas sus manifestaciones recibe el nombre de "**Termodinámica**". Cuando la Termodinámica se aplica a los cambios energéticos que se observan en el transcurso de las transformaciones químicas, se le denomina: "**Termodinámica Química**" o como se le conoce más comúnmente, "**Termoquímica**".

Cuando los átomos se combinan para dar lugar a las moléculas, se produce un desprendimiento de energía ya que al unirse los átomos, disminuye necesariamente, su energía potencial. Este desprendimiento de energía se manifiesta bajo la forma de calor. Por otra parte, la reacción entre moléculas para formar compuestos diferentes puede interpretarse como un reagrupamiento de los átomos de modo diferente y este proceso puede verificarse con desprendimiento de energía (reacciones **exotérmicas**) o con absorción de energía (reacciones **endotérmicas**), ya que los productos de la reacción pueden contener menos o más energía que los cuerpos reaccionantes.

La energía que se manifiesta con mayor frecuencia en las transformaciones químicas es **energía calórica** aunque en algunas ocasiones tendremos también energías eléctrica y radiante (luminosa).

Junto con estas energías hay que tener también presente el trabajo de expansión, como producto de la presión atmosférica por la variación de volumen del sistema reaccionante. Efectivamente, si el trabajo de una fuerza que se desplaza es igual al producto de la fuerza por el camino recorrido, su valor es equivalente al producto de la presión por una variación de volumen.

De esta manera, la variación definida de energía que acompaña a una transformación química es igual al calor transferido o absorbido más el trabajo producido.

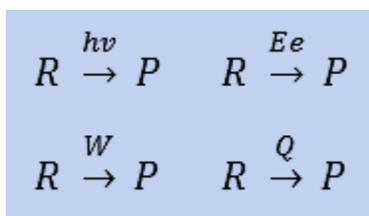
A continuación estudiaremos los elementos básicos que rigen estas relaciones.

2.- Leyes fundamentales de las reacciones químicas: conservación de la masa y de la energía

El estudio energético de los cambios químicos es fundamental para tener una visión completa de las **reacciones químicas**, ya que estas **obedecen a dos leyes fundamentales**:

- La **Ley de Conservación de la Masa** (Ley de Lavoisier). “***Durante una reacción química no se crea ni se destruye materia, la masa de reactivos inicial es igual a la masa final de productos***”.
- La **Ley de Conservación de la Energía**, que constituye el Primer Principio de la Termodinámica en su formulación más simple, que es: “***La energía ni se crea ni se destruye, sólo se transforma***”. En un apartado posterior tratamos en profundidad este Primer Principio.

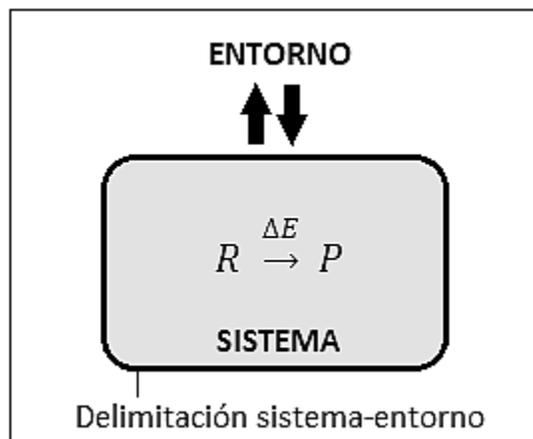
La segunda ley, relativa a la energía, es también importante dado que todo proceso químico lleva siempre asociadas **variaciones energéticas entre reactivos y productos**. La energía de estos cambios puede ser de distintos tipos: energía luminosa, energía eléctrica, trabajo mecánico... aunque lo más habitual es que se manifieste como un **flujo de calor** entre el **sistema reaccionante** y el **entorno**.



3.- Definición de sistema termodinámico y de entorno

Vemos que han surgido **dos conceptos, el de sistema y entorno**, que surgen de la necesidad de delimitar el objeto de estudio para poder estudiar los cambios de energía asociados a una reacción química. El **SISTEMA** es la **parte del Universo que se aísla del resto para observarlo**, en nuestro caso, por ejemplo, un recipiente en el que tiene lugar una reacción química, o un proceso físico

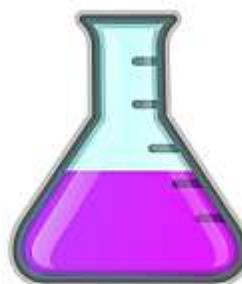
relacionado con una sustancia, como una disolución, una fusión, una vaporización...; el **ENTORNO** es **todo lo que rodea al sistema**, pudiendo estar relacionado con el mismo o no estarlo.



La **separación entre el sistema y el entorno puede ser real o imaginaria**. Por ejemplo, puede ser física, como las paredes de un tubo de ensayo, de un Erlenmeyer o de un vaso de precipitados, o una delimitación imaginaria establecida de un modo arbitrario, como una zona de la atmósfera en torno a una hoguera con la cual deseamos estudiar una reacción de combustión:



SEPARACIÓN SISTEMA-ENTORNO IMAGINARIA
(ATMÓSFERA)



SEPARACIÓN SISTEMA-ENTORNO REAL
(PAREDES DEL RECIENTE)

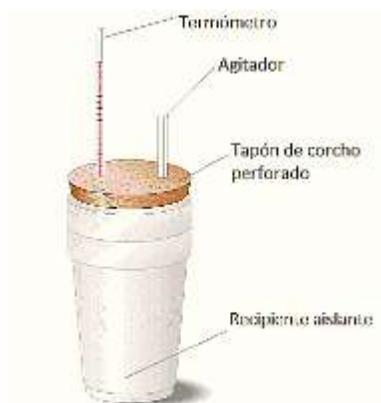
4.- Tipos de sistemas termodinámicos

Los sistemas termodinámicos se clasifican en sistemas abiertos, cerrados o aislados según su capacidad para intercambiar materia y energía con el entorno. Así:

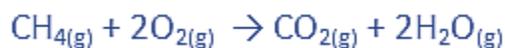
- **Sistema abierto:** puede intercambiar con el entorno tanto materia como energía, generalmente en forma de calor. Por ejemplo, la combustión de madera al aire libre, o una reacción química en un vaso de laboratorio abierto, que permite tanto el paso de calor a través de las paredes del recipiente (se dice que el recipiente tiene paredes diatérmicas) como desprendimiento de gases.
- **Sistema cerrado:** puede intercambiar energía con el entorno, pero no materia. Por ejemplo, un recipiente cerrado de vidrio en el que se lleva a cabo una reacción química que desprende calor. Los gases formados no pueden abandonar dicho recipiente porque está cerrado con un tapón, pero el calor sí que puede desprenderse porque las paredes de vidrio son diatérmicas. Si tocamos el recipiente con las manos, lo notaremos caliente.
- **Sistema aislado:** no es posible el intercambio ni de materia ni de energía. Por ejemplo, lo que se conoce coloquialmente como un termo, que técnicamente es un vaso “Dewar” y que se usa para llevar infusiones o café y que se mantengan calientes más tiempo, es en teoría un sistema aislado, que no permite ni el paso de materia ni de energía. No obstante, los sistemas aislados son teóricos, en la práctica siempre hay cierto intercambio leve de energía y al final, el café se acaba enfriando.

Un calorímetro de laboratorio es también un ejemplo de sistema aislado

Asimismo, los sistemas reaccionantes también se pueden clasificar en función del estado de agregación de reactivos y productos. Si todos los



componentes se hallan en el mismo estado de agregación (sólido, líquido o gas), es decir, tenemos una sola fase, tendremos lo que se denomina un **sistema homogéneo**. Por ejemplo, la combustión del metano es un sistema homogéneo, ya que todos los componentes son gases:



Si tenemos componentes con distintos estados de agregación, es decir, tenemos varias fases, entonces se trata de un **sistema heterogéneo**. Por ejemplo, la descomposición de carbonato de magnesio sólido por calcinación con desprendimiento de dióxido de carbono:



Especificados ya los tipos de sistemas termodinámicos que existen, nos centraremos en el estudio de las llamadas variables termodinámicas.

5.- Variables Termodinámicas y Función de Estado

Para definir a profundidad un Sistema, necesitamos conocer, además de su composición química, el valor de una serie de variables que determinan el estado del mismo desde un punto de vista macroscópico. A estas variables se las denomina **Variables Termodinámicas**. Algunos ejemplos de **Variables Termodinámicas** son: volumen, temperatura, presión...

5.1.- Variables termodinámicas: extensivas e intensivas

Las **variables termodinámicas** se clasifican en dos tipos, atendiendo a su dependencia o independencia con la cantidad total de materia presente en el sistema. Así, tenemos:

- **Variables extensivas**: si su valor depende de la cantidad o porción de sistema que se considera, por ejemplo: masa, volumen, número de moles...
- **Variables intensivas**: si su valor no depende de la cantidad de sistema considerado, por ejemplo: temperatura, densidad, presión, concentración...

En la tabla siguiente se muestran algunas variables extensivas e intensivas:

Variables extensivas	Variables intensivas
Masa (Kg)	Densidad (Kg/m^3)
Volumen (m^3)	.- Volumen específico (volumen/masa; m^3/Kg) .- Volumen molar (volumen/moles; m^3/mol)
	.- Presión (Pa, atm.) .- Temperatura ($^{\circ}\text{K}$) .- Capacidad calórica específica (Joule/Kg . $^{\circ}\text{K}$) .- Capacidad calórica molar (Joule/ $^{\circ}\text{K}$. mol) .- Concentración (mol/m^3 ; mol/l; g/l)
Energía Interna, U (KgJ)	Energía interna molar (KJ/mol)
Entropía, S (KJ/$^{\circ}\text{K}$)	Entropía molar (KJ/ $^{\circ}\text{K}$. mol)
Entalpía, H (KJ)	Entalpía molar (KJ/mol)
Energía Libre, G (KJ)	Energía libre molar (KJ/mol)

5.2.- Unidades de energía calórica

- Caloría (cal): cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua en 1°C
- Joule (J): unidad del SI que se define como la energía necesaria para ejercer una fuerza de un Newton en la distancia de un metro
- $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$. $1 \text{ Kilo joule (KJ)} = 1000 \text{ J}$
- En el sistema CGS tenemos el Ergio
- $1 \text{ J} = 10^7 \text{ ergios}$
- $1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 1 \text{ Kcal}$

Una forma sencilla de distinguir si una variable es extensiva o intensiva es dividir el sistema en dos bloques iguales y considerar si dicha variable cambia o se mantiene constante con respecto al sistema completo. Imaginemos que tenemos el siguiente sistema, constituido por 1 mol de hidrógeno en un recipiente de 22,4 litros:

Hidrógeno gas	Extensivas V = 22,4 litros n = 1 mol m = 2 gramos Intensivas T = 0°C [H₂] = 0,045M d = 2g/22,4l = 0,089 g/l P = 1 atm	Hidrógeno gas	Extensivas V = 11,2 litros n = 0,5 mol m = 1 gramo Intensivas T = 0°C [H₂] = 0,045M d = 1g/11,4l = 0,089 g/l P = 1 atm
---------------	---	---------------	--

Aunque para el sistema anterior hemos indicado muchas variables, para describir por completo el estado de un sistema no es necesario conocerlas todas, se pueden limitar, dado que las variables termodinámicas se hallan relacionadas entre sí por ecuaciones matemáticas. Por ejemplo, la ecuación de Clapeyron para los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Donde:

P = presión (atm o pascales, Pa)

V = volumen (litros o m³)

n = número de moles

R = constante de los gases ideales, 0,082 atm·l/°K·mol o 8,31 J/°K·mol

T = temperatura en grados kelvin (K)

Dada esta ecuación para los gases ideales, bastará conocer la presión, el volumen y la temperatura para definir el estado del sistema, y el número de moles, o la densidad, o la masa, se podrían calcular conociendo dichos valores de P, V y T. Por tanto, con estas variables el sistema quedaría totalmente descrito.

6.- Procesos isotermos, isobáricos, isocoros y adiabáticos

Un procedimiento habitual a nivel experimental para facilitar el estudio de los sistemas termodinámicos es limitar el número de variables de dicho sistema, manteniendo algunas fijas. Por ejemplo, si estudiamos un proceso a una temperatura constante de 25°C, la temperatura dejará de ser una variable (no varía) y pasará a ser un valor numérico. Este tipo de proceso en el que se fija una variable adopta su nombre en función de cuál sea la variable fijada:

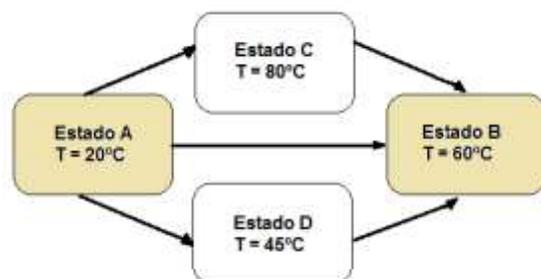
- A los procesos que se llevan a cabo a temperatura constante, se los denomina **isotermos o isotérmicos** ($T = \text{cte.}$)
- A los procesos que se llevan a cabo a presión constante, se los denomina **isobáricos** ($P = \text{cte.}$)
- A los procesos que se llevan a cabo a volumen constante, se los denomina **isocoros** ($V = \text{cte.}$)
- A los procesos que se llevan a cabo sin transferencia de energía y/o materia entre el sistema y el entorno, se los llama **adiabáticos** ($Q = 0$)

7.- Definición de función de estado

Algunas variables termodinámicas son “**funciones de estado**”. Esto significa que si el sistema sufre una modificación y pasa de un estado A a un estado B, el valor de estas variables termodinámicas que son funciones de estado no depende de cómo se ha efectuado la transformación, sólo del estado del sistema.

Veremos esto con un ejemplo concreto para que sea más sencillo, tomando como variable la temperatura. Consideremos un sistema que está en un estado A en el cual la temperatura es de 20°C . Este sistema sufre una transformación y pasa a estar en un estado B en el cual la temperatura es de 60°C . El sistema en el estado B seguirá estando a 60°C independientemente del camino que haya seguido la transformación. No depende del camino que ha seguido dicha transformación, no importa si se ha calentado y luego enfriado, o si se ha calentado progresivamente... La temperatura en el estado B seguirá siendo de 60°C , sin importar cómo se ha llegado a ello. Por esto, la temperatura es una función de estado, sólo depende del estado del sistema en el momento en que lo consideremos.

Otra forma de decir esto es que las variaciones que experimentan las funciones de estado sólo dependen del



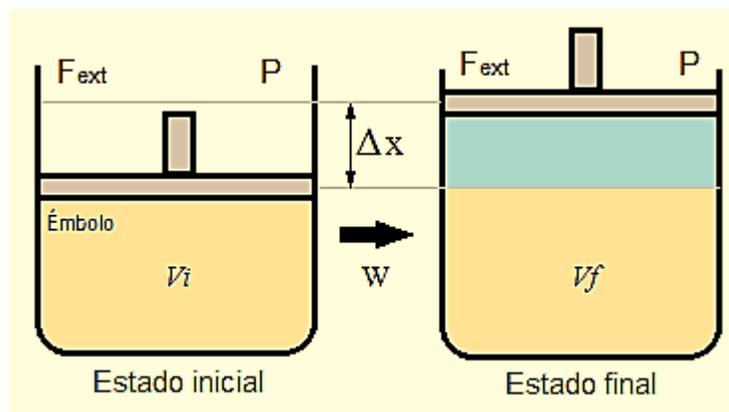
estado inicial y final del sistema. En nuestro caso la variación de temperatura es de 40°C (60 – 20).

Otras variables termodinámicas que son función de estado son el volumen, la presión, y otros nuevos conceptos en los que vamos a profundizar a lo largo del tema como la energía interna, la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs.

8.- Transferencia de energía como trabajo. Trabajo de expansión y compresión de un gas

El **trabajo de cambio de volumen de un gas** es el trabajo necesario para que el gas pase de un volumen inicial V_i a un volumen final V_f . Si el volumen disminuye, el gas se habrá comprimido y hablaremos de **trabajo de compresión**; si el volumen aumenta, el gas se habrá expandido y hablaremos de **trabajo de expansión**.

Para ilustrar mejor este trabajo de expansión o compresión de un gas, imaginemos un gas cerrado dentro de un recipiente, una de cuyas paredes es un émbolo móvil (como el de una jeringa) pero sin masa ni rozamiento. Si se produce una variación del volumen del recipiente, el émbolo se desplazará una distancia Δx , ya que en su expansión el gas empuja el pistón contra la presión externa, que permanece constante.



Puesto que el trabajo es fuerza por desplazamiento, podemos escribir que:

$$W = - F_{\text{ext}} \cdot \Delta x$$

(Puesto que el desplazamiento del émbolo ocurre en sentido contrario al sentido de la fuerza, el trabajo tendrá signo negativo, lo que justifica el signo de la Fuerza externa en la ecuación anterior).

Y la fuerza es presión · superficie: $F_{\text{ext.}} = P \cdot S$

$$W = -P \cdot S \cdot \Delta x$$

Mientras que la superficie por la variación de x que sufre el émbolo es la variación de volumen que experimenta el recipiente:

$$S \cdot \Delta x = \Delta V$$

De modo que finalmente el trabajo de expansión es:

$$W = -P \times \Delta V$$

9.- Criterio de signos en el trabajo de compresión y expansión de un gas

Si aumenta el volumen, es el gas, es decir, el sistema, el que realiza un trabajo mecánico. Según el criterio de signo que adoptaremos, que es el establecido por la IUPAC, este trabajo realizado por el sistema se considera de signo negativo, es decir, $W < 0$.

Si disminuye el volumen, es el entorno el que ejerce un trabajo sobre el sistema, en cuyo caso, según el criterio de signos establecido por la IUPAC, consideraremos que el trabajo es positivo, $W > 0$.

NOTA: Es posible que en algunos textos se halle un criterio de signos distinto a este para el trabajo, considerándose que $W = +P \cdot \Delta V$ y que por tanto $W > 0$ para el trabajo realizado por el sistema y $W < 0$ para el trabajo realizado sobre el sistema. Esto es habitual en tratados de física y de ingeniería, aunque para química lo más habitual es considerar el criterio de signos expuesto aquí, que es el establecido por la IUPAC.

Veamos un ejemplo para aclarar lo expuesto:

1.- Un gas se expande de un volumen inicial de 4 litros a un volumen de 9 litros, contra una presión externa constante de 2 atmósferas. Calcular el trabajo realizado por el sistema.

La ecuación a utilizar será: $W = - P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$

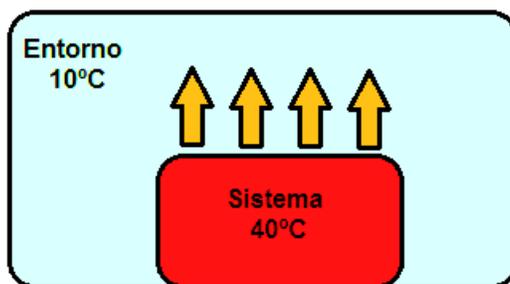
$$\Delta V = V_f - V_i$$

$$\Delta V = 9 \text{ l} - 4 \text{ l} = 5 \text{ litros}$$

$$W = - 2 \text{ atm} \times 5 \text{ l} = - 10 \text{ atm} \times \text{l}$$

$$- 10 \text{ atm} \times \text{l} \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}} = -1013 \text{ Joules} \{ \text{Expansión} \}$$

Como hemos dicho, los procesos químicos y físicos de las sustancias llevan asociados cambios o variaciones de energía y la forma de energía más habitual de dichas variaciones es el calor. El intercambio de calor entre un sistema y su entorno se produce como consecuencia de una diferencia de temperatura, por ejemplo:



El flujo de calor siempre se produce desde el elemento de mayor temperatura al de menor temperatura. En concreto, la transferencia de calor, "Q" que experimenta un sistema formado por una sustancia pura depende de:

- La variación de temperatura que experimenta, ΔT
- La masa de la sustancia, m

- La naturaleza de la sustancia. De dicha naturaleza dependen dos parámetros que vamos a definir a continuación, la **capacidad calorífica específica** y la **capacidad calorífica molar**.

10.- Capacidad calorífica específica o calor específico de una sustancia

La capacidad calorífica o calórica, “**c**”, o calor específico, es la energía calórica necesaria para aumentar 1°C o 1°K (si hablamos de incrementos es lo mismo) la temperatura de 1kg de masa de una sustancia a una presión de 1 atmósfera (1,013 x 10⁵ Pa). En el SI se expresa en J/kg · °K y es una propiedad característica de las sustancias.

Esto significa que para que un kg de agua aumente 1°C su temperatura a presión normal, se han de suministrar 4180 J de energía calórica.

En general, conociendo la masa de sustancia, m, la variación de temperatura que experimenta, ΔT, y su capacidad calorífica específica se puede calcular la energía calórica intercambiada o transferencia de calor, Q, según la fórmula:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Donde:

m = masa de la sustancia

c = capacidad calorífica específica

ΔT = T_f – T_i (temperatura final menos temperatura inicial del sistema)

Por ejemplo:

2.- *Para calentar una barra de 6kg de aluminio de 25°C a 40°C, sabiendo que la C del aluminio es de 895 J/kg· °K*

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 6 \text{ kg} \cdot 895 \text{ (J/°K} \cdot \text{Kg)} \cdot (40-25) = 80550 \text{ J}$$

11.- Capacidad calórica molar de una sustancia

La **Capacidad calórica molar**, C_m , es la energía calórica necesaria para aumentar 1°K o 1°C la temperatura de un mol de cualquier sustancia. En este caso, la transferencia de calor será:

$$Q = n \cdot \Delta T \cdot C_m$$

Donde:

n = número de moles

C_m = capacidad calórica molar

$\Delta T = T_f - T_i$ (temperatura final menos temperatura inicial del sistema)

Cabe destacar que para el caso de sólidos y líquidos, la capacidad calórica específica y la capacidad calórica molar son iguales tanto si el proceso se realiza a presión constante como a volumen constante. No obstante, en el caso de los gases, estos parámetros varían, lo cual se indica con un subíndice v y p para el proceso a $V = \text{cte.}$ y $P = \text{cte.}$, respectivamente: C_v , C_p , C_{mv} , C_{mp} , por lo que si en un ejercicio debemos calcular el calor transferido en el caso de un gas nos deben indicar si el proceso es isocoro o isobárico.

12.- Primera Ley de la Termodinámica. Aplicación a las reacciones químicas.

Hemos indicado que toda reacción química obedece a dos leyes fundamentales, la **Ley de conservación de la masa** y la **Ley de conservación de la energía**. Esta última constituye o surge del **Primer Principio de la Termodinámica** o **Primera Ley de la Termodinámica** que establece que la energía siempre se conserva o se transfiere, de modo que si en un sistema capaz de intercambiar energía, la energía disminuye, necesariamente aparecerá una cantidad de energía equivalente en el entorno, ya que la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma o transfiere.

Matemáticamente, el **Primer Principio de la Termodinámica** determina cómo afectan los intercambios de calor, Q , y trabajo, W , a la energía global de un sistema.

Así, la ecuación matemática del Primer Principio es:

$$\Delta U = Q + W$$

También hemos puntualizado el criterio de considerar positivo el calor y el trabajo que entra o se realiza sobre el sistema, y negativo el calor que sale del sistema o el trabajo realizado por el mismo.

“ U ” es una función de estado que recibe el nombre de “**energía interna del sistema**”. Así, se puede enunciar la **Primera Ley de la Termodinámica** como:

“La variación de energía interna de un sistema es igual a la suma del calor y el trabajo que intercambia con su entorno”.

La Energía Interna (U) es la energía asociada a la estructura interna del sistema, es decir, la suma de todas las energías contenidas en el mismo, como la energía cinética de sus partículas individuales (núcleos, átomos, moléculas... que pueden vibrar, rotar o incluso efectuar movimientos de traslación, como los gases) y la energía potencial de éstas, esencialmente energía potencial eléctrica debida a atracciones núcleo-electrón, repulsiones núcleo-núcleo y repulsiones electrón-electrón.

El valor absoluto de la energía interna de un sistema, U , se desconoce por su gran complejidad, pero podemos medir o determinar su variación, ΔU , cuando pasa de un estado inicial a un estado final, ya que, como hemos dicho, la energía interna es una función de estado y sólo depende de dichos estados inicial y final:

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial}$$

En cuanto a la aplicación del **Primer Principio de la Termodinámica a las reacciones químicas**, que es lo que nos interesa en este caso, la variación de energía interna representa la diferencia de energía entre los productos y los reactivos, siendo Q y W la transferencia de calor como calor y como trabajo que acompañan a dicha reacción química.

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial} = Q + W$$

En concreto, en este curso vamos a aplicar el **Primer Principio de la Termodinámica** a las reacciones químicas en dos casos particulares, cuando el **volumen permanece constante**, es decir, es un **proceso isocoro**, y cuando la **presión permanece constante**, es un **proceso isobárico**. Este último caso, la reacción química a presión constante, es de suma importancia, ya que de aquí surge el concepto de **Entalpía**, el cual se va a desarrollar con muchísima amplitud a lo largo del tema.

A continuación, en los dos siguientes apartados, vamos a estudiar para una reacción la transferencia de calor a volumen constante y la transferencia de calor a presión constante.

Veamos el siguiente ejemplo:

3.- Se tiene un gas que se expande realizando un trabajo de 40 Joules y cede un calor de 60 Joules. Calcule la energía interna (ΔU) del sistema.

Emplearemos la siguiente ecuación para el cálculo de la Energía Interna:

$$\Delta U = Q + W$$

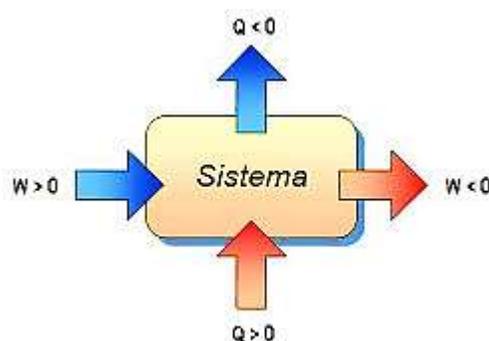
Recordemos los criterios de signo establecidos:

Q > 0 si lo absorbe el sistema

Q < 0 si lo cede el sistema

W > 0 si se realiza sobre el sistema

W < 0 si lo realiza el sistema



Como el sistema cede 60 Joule, $Q = - 60$ Joule

El gas se expande, por tanto, el sistema realiza un trabajo, luego, $W = - 40$ Joule

$$\Delta U = (- 60 \text{ Joule}) + (-40 \text{ Joule}) = - 100 \text{ Joules}$$

13.- Transferencia de Calor en una reacción Química a Volumen Constante

Existen algunas reacciones químicas que transcurren a volumen constante, es decir, sin variación apreciable en el volumen total del sistema. Son ejemplos de ello las reacciones que se dan entre sólidos y líquidos sin desprendimiento de gases, ya que en estos la variación es muy pequeña y se puede despreciar, o también las que se llevan a cabo en un recipiente cerrado, como un termo o un **calorímetro**, aunque intervengan gases. Son ejemplos de esto la comida cocinada en la olla a presión, la esterilización del material de laboratorio en una autoclave o la fermentación del vino en un recipiente cerrado.

Veamos cómo aplicar el **Primer Principio de la Termodinámica** a estos procesos. Recordemos que matemáticamente, se expresa como:

$$\Delta U = Q + W$$

y que hemos deducido:

$$W = - P\Delta V$$

De modo que:

$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V$$

Pero si no hay variación de volumen $\Delta V = 0$, el producto $- P\Delta V$ también será 0 y quedará:

$$\Delta U = Q$$

Como el proceso es a volumen constante, éste será el calor transmitido a volumen constante lo cual se indica añadiendo v subíndice.

$$\Delta U = Q_v$$

Por tanto:

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

Ejemplo:

4.- Se tiene un gas encerrado en un cilindro que tiene un pistón móvil de 5 KNewton de peso. Se calienta el gas y el pistón se desplaza 40 cm. Si el calor absorbido por el gas es de 60 Joule. Calcule la variación de energía interna del sistema.

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = - P \cdot \Delta V$$

$$\Delta V = \Delta x$$

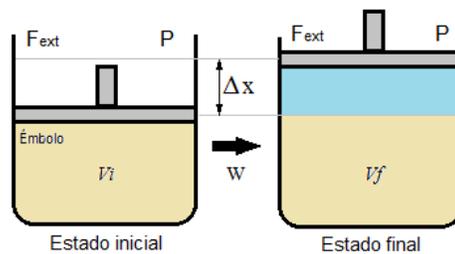
$$W = - F \cdot \Delta x$$

$$\Delta x = 40 \text{ cm} = 0,40 \text{ m}$$

$$F = 5 \text{ KN} = 5000 \text{ N}$$

$$W = - 5000 \text{ N} \cdot 0,40 \text{ m} = - 2000 \text{ Joule}$$

$$\Delta U = 60 \text{ Joule} - 2000 \text{ Joule} = - 1940 \text{ Joule}$$



5.- Cuando 1000 Kg de $H_2O_{(l)}$ a $100^\circ C$ pasan a vapor a esa misma temperatura y a 1 atm de presión ($1,03 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), absorbe 2283500 KJ.

Calcular:

- Trabajo de expansión del sistema
- Variación de Energía Interna (ΔU)

Sabiendo que: $\delta H_2O = 973 \text{ Kg/m}^3$

$$W = - P \cdot \Delta V$$

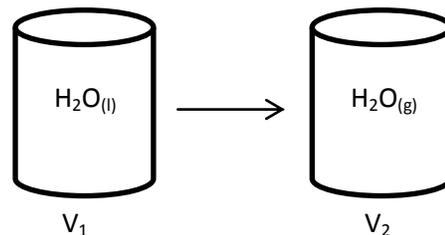
$$\Delta V = V_2 - V_1$$

Calculemos el volumen que ocupa el gas:

$$P \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T$$

Calculemos los moles de gas:

$$1000 \text{ Kg} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \times \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18 \text{ g}} = 55.555 \text{ moles}$$



$$1 \text{ atm} \times V_2 = 55.555 \times 0,082 \times 373,15 \Rightarrow V_2 = 1700000 \text{ lt} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ lt}} = 1700 \text{ m}^3$$

El volumen inicial lo deducimos de la densidad:

$$\delta H_2O = 973 \text{ Kg/m}^3$$

$$1000 \text{ Kg} \times \frac{1 \text{ m}^3}{973 \text{ Kg}} = 1,03 \text{ m}^3$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 1700 \text{ m}^3 - 1,03 \text{ m}^3 = 1699 \text{ m}^3$$

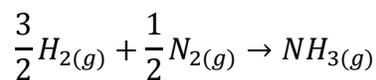
a) $W = - P \cdot \Delta V$

$$W = - 1,03 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 1699 \text{ m}^3 = - 172105 \text{ KJ}$$

b) $\Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U = - 172105 \text{ KJ} + 2283500 \text{ KJ} = 2.111.395 \text{ KJ}$

6.- Al reaccionar $N_{2(g)}$ e $H_{2(g)}$ para obtener $NH_{3(g)}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ en un recipiente cerrado, se desprenden $2,5 \text{ KJ}$ de calor por cada gramo de NH_3 formado. Calcular la variación de energía interna en KJ/mol de amoníaco y escribir la ecuación termoquímica correspondiente.

La reacción química es:



$$T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$$

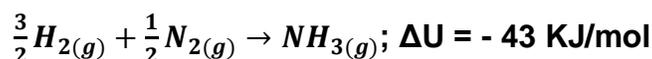
Recipiente cerrado, $V = K$

$$Q_V = \Delta U$$

$$\Delta U = - 2,5 \text{ KJ/g}$$

Como ΔU debe ser expresado como KJ/mol , realizamos la conversión correspondiente:

$$-2,5 \frac{\text{KJ}}{\text{g}} \times \frac{17 \text{ g } NH_3}{\text{mol}} = -43 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$



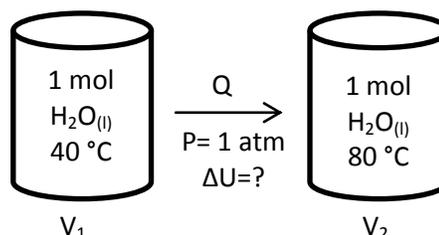
7.- Sabiendo que el calor específico del agua es de 4180 J/kg·°K, calcular la variación de energía interna que experimenta 1 mol de agua a 1 atmósfera de presión cuando se calienta desde 40 grados centígrados hasta 80 grados centígrados.

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = - P \cdot \Delta V$$

La Variación de volumen cuando el agua cambia de temperatura pero no de estado de agregación puede considerarse despreciable,

luego, podemos considerar que este es un proceso a volumen constante, por lo que: $\Delta U = Q_v$



$$Q = m \times C_e \times \Delta T$$

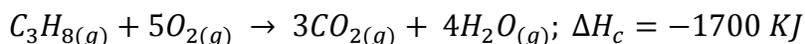
Sabiendo que 1 mol de H₂O pesa 18 g (peso molecular):

$$1 \text{ mol H}_2\text{O} = 0,018 \text{ Kg}$$

$$\Delta U = Q_v = 0,018 \text{ Kg} \times 4180 \frac{\text{J}}{\text{Kg} \times ^\circ\text{K}} \times (80 - 40)^\circ\text{K} \Rightarrow \Delta U = 3009,6 \text{ J}$$

8.- A la temperatura de 200°C y 1 atmósfera de presión, se quema 1 mol de propano y se desprenden 1700 kJ de calor. Escribir la correspondiente ecuación termoquímica y calcular la variación de energía interna del proceso.

$$Q_p = \Delta H; \Delta H = -1700 \text{ KJ}$$



La relación existente entre la variación de energía interna y la variación de entalpía en una reacción en la que intervienen compuestos en estado gaseoso es:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \times R \times T$$

$$\Delta n = \text{moles}_{\text{productos}} - \text{moles}_{\text{reactivos}} \Rightarrow$$

$$\Delta n = (3 + 4) - (1 + 5) = 7 - 6 = 1 \text{ mol}$$

$$-1700 \text{ KJ} = \Delta U + 1 \text{ moles} \times 8,31 \times 10^{-3} \frac{\text{KJ}}{^\circ\text{K} \cdot \text{mol}} \times 473,15 ^\circ\text{K} \Rightarrow$$

$$-1700 \text{ KJ} = \Delta U + 3,9 \text{ KJ} \Rightarrow \Delta U = -1700 \text{ KJ} - 3,9 \text{ KJ} = -1703,9 \text{ KJ}$$

9.- En un recipiente una de cuyas paredes es un émbolo móvil de 200 cm^2 de superficie, se tiene un gas. Dicho gas se expande frente a una presión externa de $0,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Simultáneamente, el gas pierde 200 J de energía en forma de calor. Calcular la variación de energía interna del sistema sabiendo que el émbolo se desplaza 10 cm .

Para calcular el trabajo realizado aplicaremos la fórmula:

$$W = -P \times \Delta V$$

Y para calcular la variación de energía interna la expresión matemática del Primer Principio de la Termodinámica:

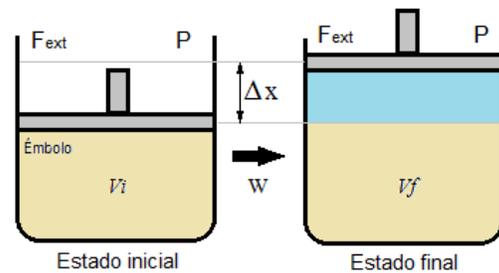
$$\Delta U = Q + W$$

$$W = -P \times \Delta V$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = S \times \Delta x$$

$$\Delta x = 10 \text{ cm} = 0,1 \text{ m}$$

$$S = 200 \text{ cm}^2 \times \frac{1 \text{ m}^2}{10000 \text{ cm}^2} = 0,02 \text{ m}^2$$

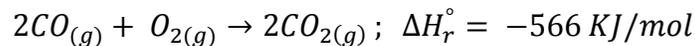


$$\Delta V = S \times \Delta x$$

$$W = -P \times S \times \Delta x \Rightarrow -0,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 0,02 \text{ m}^2 \times 0,1 \text{ m} = -180 \text{ Joule}$$

$$\Delta U = Q + W = -200 \text{ Joules} - 180 \text{ Joules} = -380 \text{ Joules}$$

10.- Calcular la ΔU de la siguiente reacción en condiciones estándar:



Observe que el dato de que se dispone es la ecuación termoquímica de formación de CO_2 a partir de CO , que incluye el valor de la entalpía estándar de reacción. Para calcular la variación de energía interna a partir de la entalpía, usaremos la fórmula siguiente:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Donde:

ΔH : variación de entalpía de la reacción química

ΔU : variación de energía interna de la reacción química

Δn : variación del número de moles de reactivos a productos en la reacción

R: constante de los gases ideales ($8,31 \times 10^{-3}$ KJ/ °K mol)

T: temperatura

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Las condiciones estándar termoquímicas son 1 atm de presión y 25 °C, luego, la temperatura del proceso será:

$$T = 25 + 273,15 = 298,15 \text{ } ^\circ K$$

$$- 566 \text{ KJ} = \Delta U + (2 - 3) \text{ moles} \times 8,31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{KJ}}{\text{ } ^\circ K \cdot \text{mol}} \times 298,15 \text{ } ^\circ K \Rightarrow$$

$$- 566 \text{ KJ} = \Delta U + (-2,5 \text{ KJ}) \Rightarrow \Delta U = -563,5 \text{ KJ}$$

14.- Transferencia de calor a presión constante. Concepto de entalpía (H)

A continuación aplicaremos nuevamente el **Primer Principio de la Termodinámica** a un tipo concreto de reacciones química, en este caso, a las que transcurren a presión constante, que son las más habituales. Aunque hemos visto algunas **reacciones que transcurren a volumen constante**, la mayor parte de reacciones químicas suceden a presión atmosférica y con variación de volumen, ya que se llevan a cabo al aire libre. Por ejemplo, una hoguera o en recipientes abiertos en el laboratorio: un vaso de precipitados, un Erlenmeyer...

Cuando aplicamos el **Primer Principio de la Termodinámica** a estas reacciones, surge una nueva función de estado, denominada "**Entalpía**" que es un concepto fundamental en termoquímica. Veremos a continuación cómo aplicar dicho principio a estas reacciones paso a paso hasta llegar a la deducción de la entalpía

y a su relación con la variación de energía interna en una reacción química a presión constante.

La expresión matemática del primer principio es:

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = -P \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V$$

En este caso, dado que es una reacción que no se lleva a cabo en un recipiente cerrado, consideraremos que sí que hay una variación de volumen apreciable que será:

$$\Delta V = \text{Volumen productos (V}_P) - \text{Volumen reactivos (V}_R)$$

Estamos considerando la **transferencia de calor a presión constante**, esto se indica con una p subíndice, es decir:

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

Si despejamos este Q_p , pasando el término $-P\Delta V$ al otro lado sumando quedará:

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

$$\text{Y como } \Delta V = V_p - V_R,$$

$$\text{y } \Delta U = U_p - U_R, \text{ entonces:}$$

$$Q_p = U_p - U_R + P(V_R - V_p)$$

$$Q_p = U_p - U_R + PV_p - PV_R$$

Ahora agrupamos los términos referidos a productos y los referidos a reactivos. Queda:

$$Q_p = U_p + P V_p - (U_R + P V_R)$$

El producto PV tiene unidades de energía, que sumada a la energía interior U , nos da una nueva medida de energía que llamamos **ENTALPÍA**, representada por H , y que es una **función de estado** (depende de los estados final e inicial del sistema):

$$H = U + PV$$

$$Q_P = U_P + PV_P - (U_R + PV_R)$$

$$H_P = U_P + PV_P$$

$$H_R = (U_R + PV_R)$$

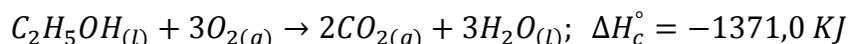
$$Q_P = U_P + PV_P - (U_R + PV_R)$$

$$Q_P = \Delta H$$

Como vemos, **el calor absorbido o desprendido en una reacción química realizada a presión constante es igual a la variación de entalpía del sistema**, siendo H, por tanto, otra forma más de medir la energía de un sistema.

Dado que la entalpía es una función de estado, como ocurre con la energía interna, U, no se puede conocer su valor absoluto, únicamente se puede medir su variación durante una reacción química.

11.- La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de un mol de etanol en condiciones estándar es:



Calcular la variación de energía interna.

Es importante notar que en la expresión que relaciona la variación de entalpía con la variación de energía interna, es decir:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Cuando consideramos la variación del número de moles, Δn , sólo tendremos en cuenta los moles de especies que se hallen en estado gaseoso:

$$\Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$-1371,0 \text{ KJ} = \Delta U + (-1 \text{ mol}) \times 8,31 \times 10^{-3} \frac{\text{KJ}}{^\circ\text{K} \times \text{mol}} \times 298,15 \text{ }^\circ\text{K} \Rightarrow$$

$$\Delta U = -1368,5 \text{ KJ}$$

15.- Relación entre el calor a presión constante y el calor a volumen constante (Q_p y Q_v)

Hemos indicado anteriormente, que en las reacciones que transcurren a volumen constante la transferencia de calor recibe el nombre de Q_v , y en las reacciones que transcurren a presión constante, esta transferencia se denomina Q_p . Asimismo, hemos deducido que:

$$\Delta U = Q_v \text{ y } \Delta H = Q_p$$

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$Q_p = Q_v + P \cdot \Delta V$$

A partir de esto podemos deducir la relación entre la variación de entalpía y la variación de energía interna.

15.1.- Relación entre Q_p y Q_v para sólidos y líquidos

En el caso de las reacciones en las que sólo intervienen sólidos o líquidos, podemos considerar que la variación de volumen entre reactivos y productos es muy pequeña y que el producto $P\Delta V$ es despreciable. Así se obtiene

$$Q_p = Q_v, \text{ o también, } \Delta H = \Delta U$$

15.2.- Relación entre Q_p y Q_v para gases

En cambio, si en las reacciones intervienen especies gaseosas, que haya o no variación de volumen dependerá de la variación del número de moles de especies gaseosas entre reactivos y productos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

Utilizamos la ecuación ya conocida $Q_p = \Delta U + P\Delta V$ y sustituiremos $P\Delta V$ por ΔnRT y obtendremos:

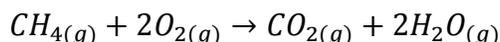
$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n . R . T$$

La variación de volumen dependerá de la variación del número de moles, ya que a más cantidad de moles gaseosos, manteniendo la presión constante, será mayor volumen.

Sólo si $\Delta n = 0$, entonces $Q_P = Q_V$, sino $Q_P \neq Q_V$

Para calcular Δn en una reacción vamos a ver un ejemplo concreto, consideremos la reacción de combustión del metano:



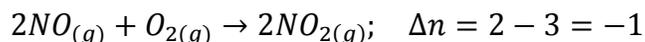
La variación del número de moles corresponde a la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos menos la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos, es decir:

$$\Delta n = nCO_2 + nH_2O - nCH_4 - nO_2 = 1 + 2 - 1 - 2 = 0$$

$$Q_P = Q_V + P . \Delta V; \quad \Delta n . R . T = 0$$

$$Q_P = Q_V$$

En el caso de $\Delta n \neq 0$, como por ejemplo en la reacción:



$$P . V = n . R . T; \quad P . \Delta V = \Delta n . R . T$$

$$Q_P = Q_V + \Delta n . R . T$$

12.- En una bomba calorimétrica (calorímetro) se queman 2,35 gramos de benceno, $C_6H_6(l)$ a $25^\circ C$ y se desprenden 98397 J. Calcular el calor de combustión del benceno a presión constante y a esta misma temperatura, e indicar la ecuación termoquímica correspondiente.

En este ejercicio calcularemos la entalpía de combustión del benceno partiendo del valor de variación de energía interna, ya que en el enunciado nos dan el valor del calor a volumen constante (la reacción ocurre en el interior de un calorímetro cerrado), y sabemos que:

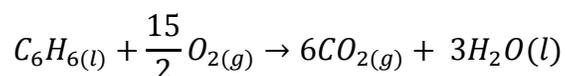
$$\Delta U = Q_V$$

$$\Delta U = \frac{-98397 \text{ J}}{2,35 \text{ g}} \times \frac{78 \text{ g } C_6H_6}{1 \text{ mol}} = -3266 \text{ J/mol}$$

Así, a partir del valor del calor a volumen constante, que es igual a la variación de energía interna, debemos determinar el calor a presión constante, que es igual a la variación de entalpía.

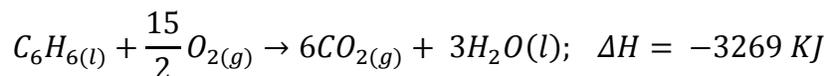
$$Q_P = Q_V + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$



$$\Delta n = 6 - \frac{15}{2} = -\frac{3}{2} = -1,5$$

$$\Delta H = -3266 + (-1,5) \times (8,31 \cdot 10^{-3}) \times 298,16 \text{ }^\circ K = -3269 \text{ KJ}$$



16.- Definición de entalpía de reacción estándar. Reacciones endotérmicas y reacciones exotérmicas. Diagramas entálpicos.

Definimos la **entalpía de una reacción química** (ΔH_r) como el **calor absorbido o desprendido en dicha reacción química cuando ésta transcurre a presión constante**, es decir:

$$\Delta H = Q_P$$

ΔH : entalpía de la reacción

Q_P : calor transferido a presión constante

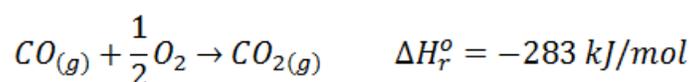
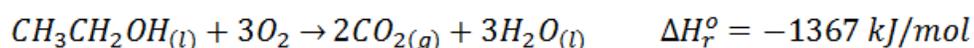
El valor de entalpía es distinto según a qué presión y a qué temperatura se lleve a cabo la reacción. Por este motivo se definen unas condiciones estándar. Las **condiciones estándar termoquímicas** son 25°C (o 298 K) y 1atm de presión ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Cuando la reacción se lleva a cabo en dichas condiciones

estándar, su variación de entalpía (ΔH) recibe el nombre de **entalpía estándar de reacción** o también **entalpía normal de reacción**, y se representa como ΔH_r° .

Las unidades de la entalpía estándar de reacción son kJ o kJ/mol, siendo esta última la forma más habitual de hallar los valores de entalpías en las distintas tablas.

17.- Ecuaciones termoquímicas

La forma más habitual de indicar la entalpía estándar de una reacción química es en las llamadas **ecuaciones termoquímicas**, que consisten en escribir la reacción, correctamente ajustada y con los estados de agregación de todos los compuestos que intervienen, y añadir, a la derecha, el valor de la entalpía estándar. Por ejemplo, a continuación vemos la ecuación termoquímica para la reacción de combustión del etanol y para la reacción de combustión del monóxido de carbono:



El motivo por el que en la ecuación termoquímica se deban indicar los estados de agregación de productos y reactivos, es decir, si son gases, líquidos o sólidos, y también la forma alotrópica (por ejemplo, carbono grafito o carbono diamante), es porque de ello también depende el valor de la entalpía de la reacción.

Además, puesto que la entalpía es una variable extensiva, es decir, depende de la cantidad total de materia, si la ecuación termoquímica se ajusta de un modo distinto, cambiará su valor, siempre y cuando el valor venga dado en kJ (y no en kJ/mol). Por ejemplo:



Esta ecuación termoquímica nos indica que cuando 2 moles de monóxido de carbono reaccionan con un mol de O_2 , se desprenden 566 kJ de calor, mientras

que, tal y como hemos visto previamente en la misma reacción pero ajustada para 1 mol, se desprende la mitad, 283 kJ de energía calorífica.

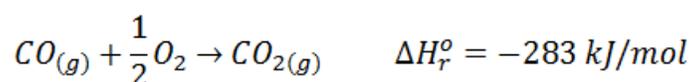
18.- Reacciones endotérmicas y reacciones exotérmicas

En las ecuaciones termoquímicas indicadas previamente aparecen los correspondientes valores de entalpía estándar de reacción para diversas reacciones, y todas ellas tienen signo negativo.

Según el criterio establecido por la IUPAC, se considera negativo el calor desprendido por el sistema, y positivo el calor absorbido por el mismo. Así, si la entalpía de reacción es negativa, significa que durante el transcurso de la reacción, el sistema pierde o libera calor hacia el entorno, mientras que si la entalpía de reacción es positiva significa que durante el transcurso de la reacción, el sistema absorbe calor del entorno. En función del signo de la entalpía, **las reacciones se clasifican como endotérmicas y exotérmicas:**

- Una **reacción exotérmica** es aquella cuyo **valor de entalpía es negativo**, es decir, el sistema desprende o libera calor al entorno ($\Delta H < 0$).
- Una **reacción endotérmica** es aquella cuyo **valor de entalpía es positivo**, es decir, el sistema absorbe calor del entorno ($\Delta H > 0$).

Por ejemplo, la reacción que hemos considerado previamente, de oxidación del monóxido de carbono para dar dióxido de carbono, tiene variación de entalpía negativa:



Esto significa que se desprende calor en el transcurso de la misma y es, por tanto, una reacción exotérmica, mientras que si consideramos la misma reacción pero en sentido contrario, el valor absoluto de la entalpía se mantiene, pero el signo cambia, siendo en este caso la entalpía positiva y, por tanto, una reacción endotérmica:



19.- Distintos tipos de entalpías de reacción: entalpías de combustión y entalpías de formación.

Aunque cualquier entalpía es, por definición, una entalpía de reacción (variación de calor a presión constante asociada a una reacción química) es frecuente especificar un poco más y, en lugar de llamarla entalpía de reacción, indicamos el tipo de reacción a que se refiere, por ejemplo, en el caso del CO y el oxígeno, se trata de una reacción de combustión, por lo que a su entalpía de reacción se la puede llamar entalpía de combustión, ΔH_c°

Del mismo modo sucede, por ejemplo, con las entalpías de las reacciones de formación de un compuesto, que reciben el nombre de entalpías de formación, y que veremos con detenimiento más adelante, por su gran utilidad y la frecuencia de su uso.

20.- Diagramas entálpicos

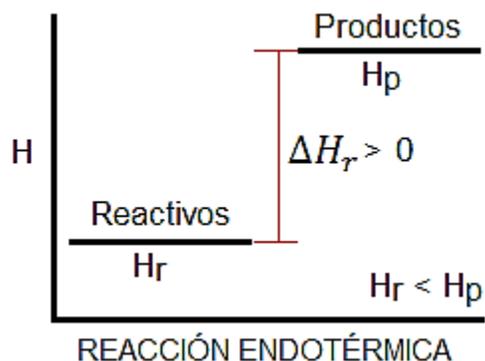
Un diagrama de entalpía es un gráfico que permite mostrar de un modo visual la variación de entalpía de una reacción química. Si nosotros tenemos una reacción:



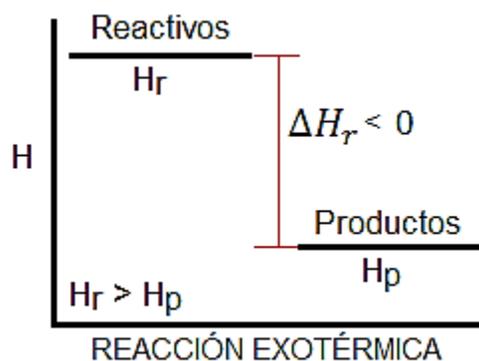
$$\Delta H_r^\circ = H_p^\circ - H_r^\circ$$

Como el valor absoluto de entalpía no se conoce, el origen de la escala de entalpías es arbitrario. Por ello, lo que se hace es representar reactivos y productos, siendo la diferencia entre ellos el valor de entalpía de la reacción.

Si la **reacción es endotérmica**, es decir, absorbe calor, el **diagrama de entalpía** tendrá la forma siguiente:



Si la **reacción es exotérmica**, es decir, desprende calor, el **diagrama de entalpía** tendrá la forma siguiente:



13.- Escribir las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los siguientes procesos experimentales llevados a cabo en condiciones estándar:

- a) La descomposición térmica de 1 kg de carbonato cálcico, para dar óxido de calcio y CO₂, requiere 1781 kJ
- b) El acetileno (etino), C₂H₂ (g), se quema en una reacción muy exotérmica que desprende 50,16 kJ por cada gramo de C₂H₂ quemado.

c) El azufre elemental reacciona con el oxígeno para dar dióxido de azufre, liberándose 4,6 kJ por cada gramo de SO₂ obtenido.

a.- Calculemos el Peso o Masa Molecular del Carbonato Cálcico:

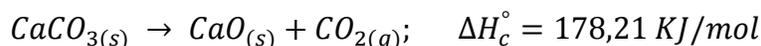
$$\text{Ca} = 1 \times 40,08 \text{ g} = 40,08 \text{ g}$$

$$\text{C} = 1 \times 12,01 \text{ g} = 12,01 \text{ g}$$

$$\text{O} = 3 \times 15,99 \text{ g} = \underline{47,97 \text{ g}}$$

$$100,06 \text{ g/mol}$$

$$\frac{1781 \text{ KJ}}{1 \text{ Kg}} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{100,06 \text{ g}}{\text{mol CaCO}_3} = 178,21 \text{ KJ/mol}$$



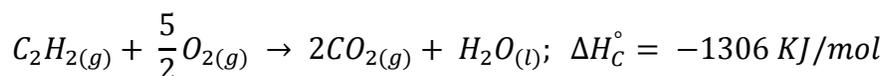
b.- Acetileno, C₂H₂

$$\text{C} = 2 \times 12,01 = 24,02 \text{ g}$$

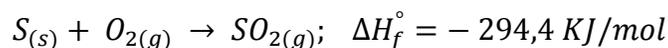
$$\text{H} = 2 \times 1,008 = \underline{2,016 \text{ g}}$$

$$26,036 \text{ g/mol}$$

$$\frac{-50,16 \text{ KJ}}{\text{g}} \times \frac{26,036 \text{ g C}_2\text{H}_2}{1 \text{ mol}} = -1306 \text{ KJ/mol}$$



$$\text{c.-} \quad -\frac{4,6 \text{ KJ}}{\text{g}} \times \frac{62 \text{ g}}{\text{mol}} = -294,4 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$



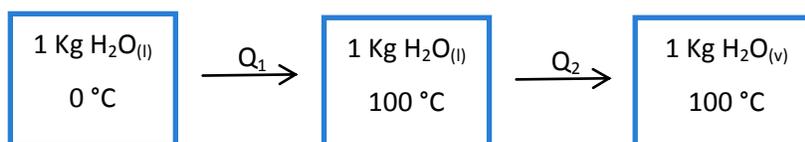
14.- Sabiendo que la entalpía estándar de combustión del butano es de - 2878,6 kJ/mol, escribir la ecuación termoquímica correspondiente y calcular la energía obtenida de la combustión total de una bombona que contiene 4 kilogramos de gas.

Butano, C₄H₁₀, PM = 58 g/mol

$$4 \text{ Kg } C_4H_{10} \times \frac{1000 \text{ g}}{\text{Kg}} \times \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58 \text{ g}} \times \frac{(-2878,6 \text{ KJ})}{\text{mol}} = -1,985 \times 10^5 \text{ KJ}$$

15.- ¿Qué masa de etanol será necesario quemar para convertir en vapor, a 100 °C, 1 Kg de H₂O en estado líquido e inicialmente a 0 °C?

Datos: Entalpía de combustión del etanol, -1370 kJ/mol; calor específico del agua, Ce = 4180 kJ/°K· kg; entalpía de vaporización del agua = 40,7 kJ



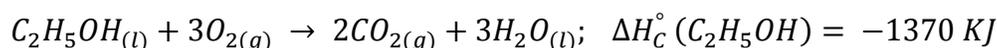
$$Q_1 = m \times C_{e_{H_2O}} \times \Delta T$$

$$Q_1 = 1 \text{ Kg } H_2O_{(l)} \times \frac{4180 \text{ J}}{^\circ K \cdot Kg} \times (100 - 0)^\circ K = 418 \text{ KJ}$$

$$Q_2 = 1 \text{ Kg } H_2O_{(l)} \times \frac{1000 \text{ g}}{\text{Kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g } H_2O} \times \frac{40,7 \text{ KJ}}{\text{mol}} = 2261 \text{ KJ}$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 = 418 \text{ KJ} + 2261 \text{ KJ} = 2679 \text{ KJ}$$

Hacen falta 2679 KJ de calor para vaporizar el agua a 100 °C



PM C₂H₅OH = 46 g/mol

1 mol de alcohol genera 1370 KJ. Los 2261 KJ de energía serán aportados por:

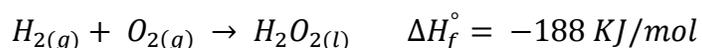
$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol } C_2H_5OH - 1370 \text{ KJ} \\ x \quad \quad \quad - 2679 \text{ KJ} \end{array} ; \frac{2679 \text{ KJ}}{1370 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}} = 1,95 \text{ moles de alcohol}$$

$$\frac{46 \text{ g } C_2H_5OH}{1 \text{ mol}} \times 1,95 \text{ moles} = 89,9 \text{ g } C_2H_5OH$$

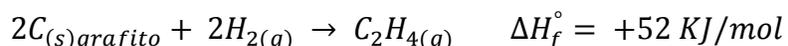
21.- Definición de entalpía de formación

La **entalpía de formación** es un tipo concreto de **entalpía de reacción**, que recibe el nombre de “**Entalpía de Formación Estándar**” o “**Entalpía Normal de Formación**” si la reacción se lleva a cabo a **25°C y a 1 atm**, que son las condiciones estándar en termoquímica. Así, la **entalpía normal o estándar de formación** (también llamada a veces **calor normal de formación**), se representa por ΔH_f° y es la **variación de entalpía cuando se forma un mol de compuesto a partir de sus elementos en estado normal** (esto es, en el estado de agregación y forma alotrópica más estable a la que dichos elemento se hallan en condiciones estándar).

Esta **entalpía de formación** podrá ser positiva, reacción endotérmica, o negativa, reacción exotérmica. Por ejemplo, es exotérmica la **reacción de formación de peróxido de hidrógeno** a partir de sus elementos, hidrógeno y oxígeno, en estado gaseoso, que es como se encuentran en condiciones estándar:

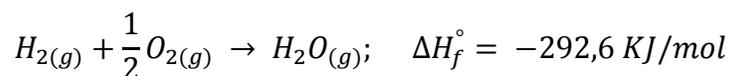
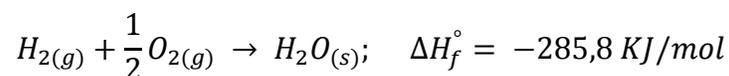
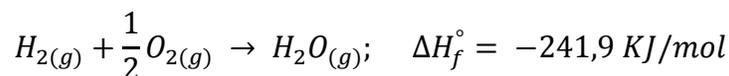


Mientras que la **reacción de formación del eteno**, C_2H_4 , es endotérmica, es decir, absorbe calor cuando se produce:



Como vemos, en esta última reacción hemos indicado que el carbono, además de estar en estado sólido, está en forma de grafito. Esto se debe a que el carbono tiene distintas formas alotrópicas, es decir, compuestas por el mismo elemento pero con distintas estructuras, como el grafito y el diamante, pero la más estable a 25°C y a 1 atmósfera de presión es el grafito, y por este motivo es esta la forma que debemos escoger para plantear las reacciones de formación en las que intervenga el carbono. Esta presentación de formas alotrópicas ocurre también en otros elementos, como el azufre, que puede presentar estructura monoclinica y rómbica, o el fósforo, que puede tener la llamada estructura de fósforo blanco y la de fósforo rojo.

Asimismo, la **entalpía de formación cambia si el compuesto formado está en distinto estado de agregación**, aunque se parta de los mismos elementos. Por ejemplo, la entalpía de formación del agua vapor, del agua líquida y del agua sólida difieren:



No obstante, lo habitual es plantear que se produce agua líquida si estamos en condiciones estándar, ya que es así como el agua se encuentra a 25°C y 1 atmósfera de presión.

Cabe destacar, además, que **la entalpía de formación de los elementos puros se considera "0"**, pues como no podemos conocer los valores absolutos de entalpía, se toman estos como referencias arbitrarias. Así, por ejemplo:

$$\Delta H_f^\circ O_{2(g)} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ Cl_{2(g)} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ Na_{(s)} = 0 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se muestra una **tabla con los valores de entalpía de formación estándar de distintos compuestos**, en kJ/mol, y con sus correspondientes estados de agregación.

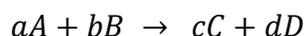
Entalpías normales o estándar de formación, ΔH_f° en kJ/mol

Fórmula	Nombre compuesto	ΔH_f°	Fórmula	Nombre compuesto	ΔH_f°
CO (g)	Monóxido de carbono	-110,4	CH ₃ CH ₂ OH (l)	Etanol	-277,7
CO ₂ (g)	Dióxido de carbono	-393,5	HCHO (g)	Formaldehído	-117,2
NO (g)	Monóxido de nitrógeno	90,3	HCOOH (l)	Ácido fórmico o metanoico	-424,7
NO ₂ (g)	Dióxido de nitrógeno	33,2	CH ₃ COOH (l)	Ácido acético	-484,5
N ₂ O ₄ (g)	Tetróxido de dinitrógeno	9,7	CCl ₄ (l)	Tetracloruro de carbono	-138,7
SO ₂ (g)	Dióxido de azufre	-296,9	CH ₃ Cl (g)	Clorometano	-81,9
SO ₃ (g)	Trióxido de azufre	-394,8	CHCl ₃ (l)	Cloroformo	-131,8
C (grafito)	Carbono grafito	0,0	CH ₂ Cl-CH ₃ (g)	Cloroetano	-105,0
C (diamante)	Carbono diamante	1,9	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	Glucosa	-1274,4
O ₂ (g)	Oxígeno	0,0	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	Sacarosa	-2221,2
O ₃ (g)	Ozono	142,0	CH ₃ CHO (l)	Acetaldehído	-166,4
S (rómico)	Azufre rómico	0,0	CH ₃ COCH ₃ (l)	Acetona	-216,7
S (monoclinico)	Azufre monoclinico	0,3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH (l)	1-Propanol	-255,0
CS ₂ (l)	Disulfuro de carbono	-110,5	CH ₃ CH=CH ₂ (g)	Propeno o propileno	20,4
NH ₃ (g)	Amoníaco (gas)	-46,2	C ₆ H ₅ -CH ₃ (l)	Tolueno	50,0
NH ₃ (l)	Amoníaco (líquido)	-67,2	AgCl (s)	Cloruro de plata	-127,0
PCl ₃ (g)	Tricloruro de fósforo	-306,4	Ca(OH) ₂ (s)	Hidróxido de calcio	-352,0
PCl ₅ (g)	Pentacloruro de fósforo	-398,9	CaCO ₃ (s)	Carbonato cálcico (calcita)	-1207,6
PH ₃ (g)	Fosfina	9,3	CaO (s)	Óxido de calcio	-635,0
AsH ₃ (g)	Arsina	41,0	CaSO ₄ (s)	Sulfato cálcico	-1430,0
H ₃ PO ₄ (s)	Ácido fosfórico	-1281,1	CuO (s)	Óxido de cobre (II)	-155,0
HNO ₃ (l)	Ácido nítrico	-173,2	FeCl ₂ (s)	Cloruro de hierro (II)	-342,7
H ₂ SO ₄ (l)	Ácido sulfúrico	-811,3	FeCl ₃ (s)	Cloruro de hierro (III)	-403,3
HCl (g)	Cloruro de hidrógeno	-92,3	Fe ₂ O ₃ (s)	Óxido de hierro (III)	-829,7
HBr (g)	Bromuro de hidrógeno	-36,2	KCl (s)	Cloruro potásico	-437,1
HI (g)	Yoduro de hidrógeno	25,9	MgCl ₂ (s)	Cloruro de magnesio	-641,8
HCN (l)	Cianuro de hidrógeno	109,0	MgO (s)	Óxido de magnesio	-601,8
H ₂ O (g)	Agua (gas)	-241,6	Mg(OH) ₂ (s)	Hidróxido de magnesio	-924,7
H ₂ O (l)	Agua (líquida)	-285,5	NaOH (s)	Hidróxido sódico	-425,6
H ₂ O (s)	Agua (sólida), hielo	-292,6	NaF (s)	Fluoruro sódico	-571,0
H ₂ S (g)	Sulfuro de hidrógeno	-20,2	NaCl (s)	Cloruro sódico	-410,6
H ₂ Se (g)	Seleniuro de hidrógeno	85,6	NaBr (s)	Bromuro sódico	-359,0
H ₂ O ₂ (l)	Peróxido de hidrógeno	-186,3	NaI (s)	Yoduro sódico	-286,0
CH ₄ (g)	Metano	-74,8	NaCN (s)	Cianuro de sodio	-89,8
C ₂ H ₆ (g)	Etano	-84,4	NaHCO ₃ (s)	Bicarbonato sódico	-945,6
C ₂ H ₄ (g)	Eteno o etileno	52,2	NaNO ₃ (s)	Nitrato sódico	-466,7
C ₂ H ₂ (g)	Etino o acetileno	226,9	NaNO ₂ (s)	Nitrito sódico	-359,0
C ₃ H ₈ (g)	Propano	-103,8	NH ₄ NO ₃ (s)	Nitrato amónico	-366,1
C ₄ H ₁₀ (g)	Butano	-124,7	NH ₄ Cl (s)	Cloruro amónico	-314,4
C ₅ H ₁₂ (l)	Pentano	-173,1	PbO ₂ (s)	Dióxido de plomo	-276,3
C ₆ H ₁₄ (l)	Hexano	-198,7	SiO ₂ (s)	Óxido de silicio (sílice)	-851,0
C ₇ H ₁₆ (l)	Heptano	-187,8	XeF ₄ (s)	Tetrafluoruro de xenón	-284,2
C ₆ H ₆ (l)	Benceno	82,8	XeF ₆ (s)	Hexafluoruro de xenón	-401,3
C ₆ H ₅ -CHO (l)	Benzaldehído	-88,8	ZnO (s)	Óxido de zinc	-347,8
CH ₃ OH (l)	Metanol	-236,7	ZnS (s)	Sulfuro de zinc	-202,7

22.- Cálculo de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación

A partir de las entalpías de formación de los distintos compuestos que intervienen en una reacción química es posible calcular la entalpía o variación de entalpía de dicha reacción. Consideremos la reacción global de un reactivo A con un reactivo B, para dar un producto C y un producto D.

La variación de entalpía de esta reacción, por ser una función de estado, será la entalpía del estado final menos la entalpía del estado inicial, es decir, la entalpía de formación de los productos menos la entalpía de formación de los reactivos. Como las entalpías de formación se estandarizan para un mol de compuesto formado, debemos multiplicar dichas entalpías de formación por los coeficientes estequiométricos correspondientes de cada compuesto:



Entalpías de formación de los reactivos: $a \cdot \Delta H_{f(A)}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{f(B)}^{\circ}$

Entalpías de formación de los productos: $c \cdot \Delta H_{f(C)}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{f(D)}^{\circ}$

Y como:

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_p^{\circ} - \Delta H_r^{\circ}$$

La variación de entalpía de la reacción considerada será:

$$\Delta H_r^{\circ} = c \cdot \Delta H_{f(C)}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{f(D)}^{\circ} - (a \cdot \Delta H_{f(A)}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{f(B)}^{\circ})$$

Y, de forma general, se puede expresar del siguiente modo:

$$\Delta H_f^{\circ} = \sum n_p \cdot \Delta H_{fp}^{\circ} - \sum n_r \cdot \Delta H_r^{\circ}$$

n_p = coeficientes estequiométricos de los productos en la reacción ajustada

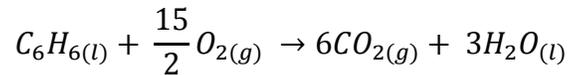
n_r = coeficientes estequiométricos de los reactivos en la reacción ajustada

ΔH_{fp}° = Entalpías de formación de los productos

ΔH_{fr}° = Entalpías de formación de los reactivos

Que es la fórmula que emplearemos, en general, para el cálculo de la energía de una reacción química a partir de los valores de entalpía de formación de los reactivos y de los productos.

Si aplicamos esta fórmula a la reacción de combustión del benceno para calcular su entalpía de formación, empleando los datos de la tabla de la página 38, de entalpías estándar de formación, tendremos:



$$\Delta H_{f(C_6H_6)}^\circ = 82,8 \frac{KJ}{mol}; \Delta H_{f(CO_2)}^\circ = -393,5 \frac{KJ}{mol}; \Delta H_{f(H_2O)}^\circ = -285,5 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta H_C^\circ = n_{(CO_2)} \cdot \Delta H_{f(CO_2)}^\circ + n_{(H_2O)} \cdot \Delta H_{f(H_2O)}^\circ - n_{(C_6H_6)} \cdot \Delta H_{f(C_6H_6)}^\circ$$

$$\Delta H_C^\circ = 6 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,5) - 1 \cdot (82,8) = -3300 \frac{KJ}{mol}$$

Obsérvese que se ha omitido la entalpía de formación del oxígeno pues éste se encuentra en estado elemental y su entalpía es cero.

16.- Calcular la variación de entalpía correspondiente a la descomposición térmica del carbonato cálcico, en óxido de calcio y dióxido de carbono, sabiendo que las entalpías estándar de formación del óxido de calcio, del dióxido de carbono y del carbonato cálcico son, respectivamente, -635,1 kJ/mol, -393,5 kJ/mol y -1206,9 kJ/mol.

En primer lugar, planteamos la reacción de descomposición correspondiente:



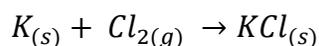
$$\Delta H_{f(CaCO_3)}^\circ = -1206,9 \frac{KJ}{mol}; \Delta H_{f(CaO)}^\circ = -635,1 \frac{KJ}{mol}; \Delta H_{f(CO_2)}^\circ = -393,5 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta H_f^\circ = \sum n_p \cdot \Delta H_{fp}^\circ - \sum n_r \cdot \Delta H_r^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ = 1 \cdot (-635,1) + 1 \cdot (-393,5) - 1 \cdot (-1206,9) = +178,3 \frac{KJ}{mol}$$

17.- Cuando 5,00 gramos de potasio reaccionan con un exceso de cloro gaseoso, en condiciones estándar, se obtiene cloruro de potasio sólido, y se desprenden 55,9 kJ de energía en forma de calor. Calcular la entalpía estándar de formación del cloruro potásico. PM K = 39,102 g/mol

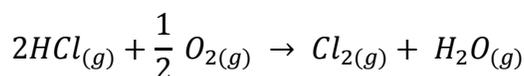
La reacción de formación del cloruro potásico es:



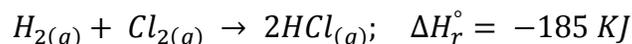
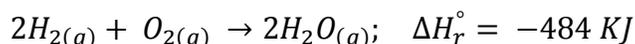
$$\Delta H_{f(KCl)}^{\circ} = \frac{-55,9 \text{ KJ}}{5,00 \text{ g}} \times \frac{39,102 \text{ g}}{\text{mol de K}} \times \frac{1 \text{ mol de } K_{(s)}}{\text{mol } KCl_{(s)}} = -437,16 \text{ KJ/mol}$$

La reacción es Exotérmica

18.- Calcular la variación de entalpía de la siguiente reacción:



A partir de las entalpías de estas otras reacciones:



La ΔH_r° se define para un mol de compuesto. En las ecuaciones dadas vemos que los valores de entalpía estándar de reacción corresponden para una ecuación que genera dos moles de agua y dos moles de HCl, por lo que debemos ajustar su valor:

$$\Delta H_r^{\circ}(H_2O_{(g)}) = \frac{-484 \text{ KJ}}{2} = -242 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

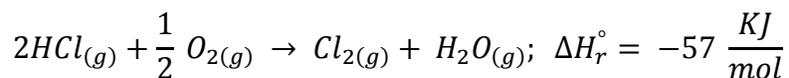
$$\Delta H_r^{\circ}(HCl_{(g)}) = \frac{-185 \text{ KJ}}{2} = -92,5 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

Para el cálculo utilizaremos la fórmula:

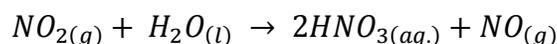
$$\Delta H_f^{\circ} = \sum n_p \cdot \Delta H_{fp}^{\circ} - \sum n_r \cdot \Delta H_r^{\circ}$$

Recordemos que las ΔH_r° de los elementos puros es cero, luego:

$$\Delta H_r^\circ = 1 \times \Delta H_{f(H_2O(g))}^\circ - 2 \times \Delta H_{f(HCl(g))}^\circ = -242 \frac{KJ}{mol} - 2 \times \left(-92,5 \frac{KJ}{mol} \right) = -57 \frac{KJ}{mol}$$



19.- La siguiente reacción tiene lugar en la etapa final de la producción de ácido nítrico:



A partir de los datos siguientes, calcular la variación de entalpía para dicha reacción:

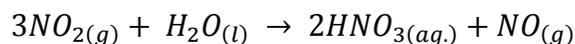
$$\Delta H_{f(NO_2)}^\circ = +33,2 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta H_{f(HNO_3)}^\circ = -207,4 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta H_{f(NO)}^\circ = +90,3 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta H_{f(H_2O)}^\circ = -285,8 \frac{KJ}{mol}$$

Balancemos la ecuación:



$$\Delta H_r^\circ = \sum n_p \cdot \Delta H_{fp}^\circ - \sum n_r \cdot \Delta H_r^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \times (-207,4) + 1 \times (+90,3) - 3 \times (+33,2) + 1 \times (-285,8)$$

$$\Delta H_r^\circ = -138,3 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_r^\circ = \frac{-138,3 \text{ KJ}}{2} = -69,1 \text{ KJ/mol}$$

20.- La forma más habitual de obtener ácido acético a nivel industrial es a través de la reacción del Metanol con Monóxido de Carbono.

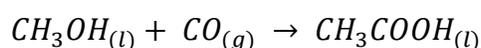
Calcule la Entalpía estándar de este proceso, dibuje el diagrama Entálpico e indique si el proceso es Exotérmico o Endotérmico.

Datos:

$$\Delta H_{f(CO)}^{\circ} = -110 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta H_{f(CH_3OH)}^{\circ} = -238 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta H_{f(CH_3COOH)}^{\circ} = -485 \frac{KJ}{mol}$$

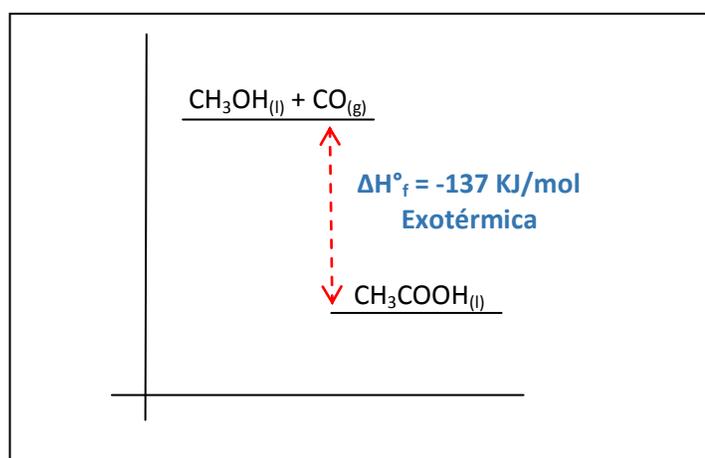


$$\Delta H_r^{\circ} = \sum n_p \cdot \Delta H_{fp}^{\circ} - \sum n_r \cdot \Delta H_{fr}^{\circ}$$

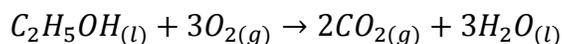
$$\Delta n = 1 - 2 = -1$$

$$\Delta H_f^{\circ} = 1 \times \Delta H_{fCH_3COOH}^{\circ} - 1 \times \Delta H_{fCH_3OH}^{\circ} - 1 \times \Delta H_{fCO}^{\circ}$$

$$\Delta H_f^{\circ} = 1 \times (-485) - 1 \times (-238) - 1 \times (-110) = -137 \text{ KJ/mol}$$



21.- Las Entalpías de formación para el Dióxido de Carbono ($CO_{2(g)}$), el Etanol ($C_2H_5OH_{(l)}$), y agua líquida son $-393,5 \text{ KJ/mol}$, $-277,7 \text{ KJ/mol}$ y $-285,5 \text{ KJ/mol}$, respectivamente. Calcule la energía calórica obtenida en la combustión de 1 dm^3 de alcohol etílico de densidad 800 Kg/m^3 en condiciones estándar.



$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_{f(CO_2)}^\circ + 3 \cdot \Delta H_{f(H_2O)}^\circ - (1 \cdot \Delta H_{fC_2H_5OH}^\circ + 3 \cdot \Delta H_{fO_2}^\circ)$$

$$\Delta H_{fO_2}^\circ = 0$$

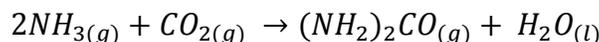
$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,5) - (1 \cdot (-277,7) + 3 \cdot (0,00))$$

$$\Delta H_r^\circ = -1365,8 \frac{KJ}{mol} \quad (\text{Exotérmica})$$

$$1 \text{ dm}^3 C_2H_5OH \times \frac{1 \text{ m}^3}{\text{dm}^3} \times \frac{800 \text{ Kg}}{\text{m}^3 C_2H_5OH} \times \frac{1000 \text{ g}}{\text{Kg}} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46 \text{ g}} \times \frac{-1365,8 \text{ KJ}}{\text{mol}} =$$

$$-23754043 \text{ KJ}$$

22.- La urea, $H_2N-CO-NH_2$, es una sustancia soluble en agua que sintetizan muchos organismos vivos para eliminar el exceso de nitrógeno. La formación de urea se realiza habitualmente por reacción del amoníaco con dióxido de carbono, produciéndose agua líquida además de urea. Calcular la entalpía de reacción de dicha reacción, a partir de los siguientes datos: entalpía de formación del amoníaco = -46,1 kJ/mol; entalpía de formación de la urea = -333,2 kJ/mol; entalpía de formación del dióxido de carbono = -393,5 kJ/mol; entalpía de formación del agua = -285,8 kJ/mol.



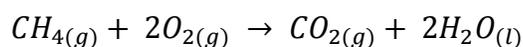
$$\Delta H_r^\circ = \sum n_p \cdot \Delta H_{fp}^\circ - \sum n_r \cdot \Delta H_{fr}^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = 1 \times (-333,2) + 1 \times (-285) - 2 \times (-46,1) - 1 \times (-393,5) =$$

$$-132,5 \frac{KJ}{mol} \quad (\text{Exotérmica})$$

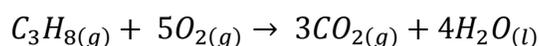
23.- Determinar la energía calorífica obtenida en la combustión de 1 m^3 de metano y de 1 m^3 de propano si ambos gases se miden en condiciones estándar. ¿Cuál de los dos tiene mayor poder calorífico por unidad de volumen? Datos: entalpía de formación del agua líquida = -285,8 kJ/mol; entalpía de formación del dióxido de

carbono = -393,5 kJ/mol; entalpía de formación del metano = -74,8 kJ/mol;
 entalpía de formación del propano = -103,8 kJ/mol.



$$\Delta H_r^\circ = \sum n_p \cdot \Delta H_{fp}^\circ - \sum n_r \cdot \Delta H_{fr}^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = 1 \times (-393,5) + 2 \times (-285,8) - 1 \times (-74,8) = -890,3 \frac{KJ}{mol}$$



$$\Delta H_r^\circ = 3 \times (-393,5) + 4 \times (-285,8) - 1 \times (-103,8) = -2219,9 \frac{KJ}{mol}$$

Por tratarse de 1 m³ de gas:

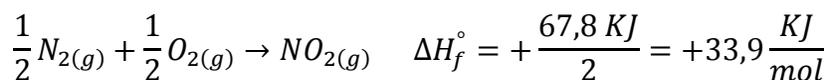
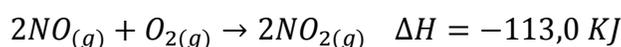
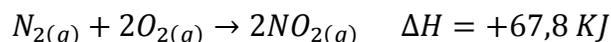
$$PxV = nxRxT \Rightarrow n = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{1 \times 1000}{0,082 \times 298,15} = 40,9 \text{ moles}$$

$$40,9 \text{ moles } CH_{4(g)} \times \left(-890,2 \frac{KJ}{mol}\right) = -36413,3 \text{ KJ}$$

$$40,9 \text{ moles } C_3H_{8(g)} \times \left(-2219,9 \frac{KJ}{mol}\right) = -90793,9 \text{ KJ}$$

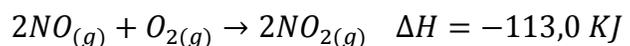
Propano > Metano

24.- Hallar el calor de formación del monóxido de nitrógeno a partir de las ecuaciones termoquímicas siguientes:



Obsérvese que esta es una ecuación de formación pues se parte de los elementos constituyentes para obtener NO₂. La ecuación siguiente será, sin embargo, una ecuación de reacción ya que una molécula de Monóxido de Nitrógeno interacciona con una molécula de oxígeno para producir Dióxido de Nitrógeno. Para el cálculo

de la Entalpía la usaremos como tal ya que la ecuación de cálculo contempla el número de moles:



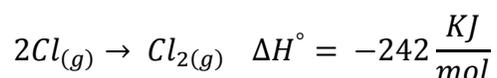
$$\Delta H_r^\circ = \sum n_p \cdot \Delta H_{fp}^\circ - \sum n_r \cdot \Delta H_{fr}^\circ$$

$$-113,0 \text{ KJ} = 2 \times \left(+\frac{33,9 \text{ KJ}}{\text{mol}} \right) - 2 \times \Delta H_{fNO}^\circ \Rightarrow$$

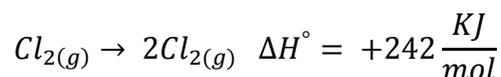
$$\Delta H_{fNO}^\circ = \frac{-113,0 - 67,8}{2} = 90,4 \text{ KJ/mol}$$

23.- Definición de entalpía de enlace o energía de enlace

Cuando se forma un enlace químico estable se desprende una cierta cantidad de energía, que será la misma cantidad de energía que se debe aportar posteriormente para romper el enlace formado. A esta energía se la denomina **“Entalpía de enlace”** (si tiene lugar a presión constante) o, más coloquialmente, **“Energía de enlace”**. Así, podemos definir la **entalpía de enlace normal o estándar como la variación de entalpía o calor liberado, en condiciones estándar de 1 atmósfera y 25°C, que acompaña a la reacción de formación de un mol de enlaces a partir de los átomos aislados en estado gaseoso**. Puesto que cuando se forma un mol de enlaces se desprende energía, la entalpía de enlace de este proceso será negativa:



Si en lugar de considerar la reacción de formación de un mol de enlaces consideramos la reacción inversa, es decir, la disociación de un mol de Cl_2 , la entalpía de dicha reacción tendrá la misma magnitud pero signo contrario:



Cuanto mayor es el valor absoluto de energía de enlace, mayor es la fortaleza de dicho enlace. Por ejemplo, para la reacción de formación de un mol de H₂ a partir de los átomos de H en estado gaseoso:



Como la entalpía o energía de enlace es mayor para la molécula de H₂ que para la molécula de Cl₂, significa que el enlace H-H es más fuerte que el enlace Cl-Cl.

El valor de la energía de enlace puede determinarse de forma precisa para moléculas diatómicas, como las del ejemplo, y también O₂, N₂, F₂... y para moléculas poliatómicas que tengan todos los enlaces iguales, como H₂O, NH₃ o CH₄. Pero **cuando tenemos moléculas poliatómicas con enlaces de distinto tipo, determinar la energía de enlace precisa no es posible**. Por ello, en verdad se toma una **entalpía de enlace media** y los valores que aparecen en tablas se han calculado a partir de distintas moléculas que presentan dicho enlace. Por este motivo, las **entalpías de enlace tabuladas** presentan un margen de error; no son precisas, y sólo se usan para realizar cálculos aproximados cuando no se dispone de otros valores experimentales precisos, como las **entalpías de formación** de los compuestos que intervienen en la reacción.

Además, **sólo son aplicables para moléculas covalentes sencillas**, no siendo aplicables para compuestos muy polares o iónicos, ya que éstas presentan fuerzas electrostáticas que afectan a las entalpías de enlace.

Vemos a continuación una tabla con los valores de entalpía de diversos enlaces.

Entalpías de enlace en kJ/mol

Enlace	Energías de Enlace (ΔH)
H-H	436
C-H	415
N-H	390
O-H	460
C-C	347
C=C	610
C \equiv C	830
C-N	285
C=N	615
C \equiv N	887
C-O	352
C=O	743
C=O (en CO ₂)	802
N-N	159
N=N	418
N \equiv N	946
O=O	494
N=O	221
C-F	485
C-Cl	330
C-Br	276
C-I	234
F-F	155
Cl-Cl	244
Br-Br	192
I-I	150
H-F	564
H-Cl	430
H-Br	368
H-I	297
H-S	338
C-S	259

24.- Cálculo de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de enlace

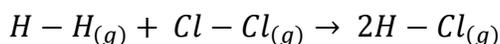
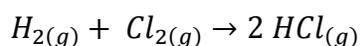
Una **reacción química** consiste en el **reagrupamiento o reordenamiento de los átomos de los reactivos para formar los productos**. Así, **algunos enlaces de los reactivos se rompen y se forman enlaces nuevos para dar las moléculas de los productos**. Conociendo qué enlaces se rompen y qué enlaces se forman durante una reacción, es posible calcular su entalpía de reacción a partir de las energías de dichos enlaces. Ahora bien, los valores de entalpía de enlace son valores medios e imprecisos, y por este motivo sólo se usan para **calcular entalpías de reacción de forma aproximada, cuando no se dispone de valores experimentales de entalpías de formación**. En todo caso, son más fiables las entalpías de reacción calculadas a partir de las entalpías de formación que de las entalpías de enlace.

La fórmula empleada para calcular la **entalpía de reacción con las energías de enlaces rotos y enlaces formados** es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum E_{\text{enlaces rotos}} - \sum E_{\text{enlaces formados}}$$

Para considerar la energía de los enlaces rotos, hay que tener en cuenta la entalpía de cada tipo de enlace y multiplicar la misma por el número de enlaces que se rompen dentro de una molécula y por el coeficiente estequiométrico de la molécula de la cual proceden.

Veamos un ejemplo muy sencillo de cálculo de la entalpía de reacción para el cloruro de hidrógeno, HCl:



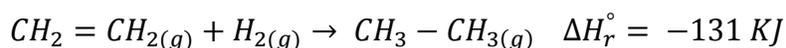
$$\sum E_{\text{enlaces rotos}} = H - H + Cl - Cl = 436 + 244 = 680 \text{ KJ}$$

$$\sum E_{\text{enlaces formados}} = 2 \times (H - Cl) = 2 \times 430 = 860 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum E_{\text{enlaces rotos}} - \sum E_{\text{enlaces formados}} = 680 - 860 = -180 \text{ KJ}$$

Como este valor obtenido es para la formación de 2 moles de HCl, para 1 mol de HCl la entalpía será la mitad, -90 kJ/mol.

25.- La entalpía de hidrogenación del etileno para formar etano es de -131 kJ. Calcular la energía del enlace C-C si las energías de los enlaces C=C, C-H e H-H son de 610 kJ/mol, 415 kJ/mol y 436 kJ/mol respectivamente.



$$\Delta H_r^\circ = \sum E_{\text{enlaces rotos}} - \sum E_{\text{enlaces formados}}$$



1 enlace roto
C-C

1 enlace roto
H-H

1 enlaces formados C-C
2 enlace formado H-H

$$\Delta H_r^\circ = -131 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = (610 + 436) - 2 \times (415) - E_{C-C} \Rightarrow$$

$$-131 - 610 - 436 + 2 \times (415) = -E_{C-C}$$

$$E_{C-C} = +347 \text{ KJ/mol}$$

26.- Dada la reacción: $CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow CH_3Cl_{(g)} + HCl_{(g)}$

Calcular la entalpía estándar de la misma usando:

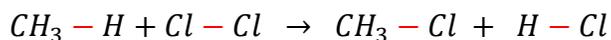
a) Entalpías de enlace

b) Entalpías de formación estándar

Datos: E_{enlace} (kJ/mol): C-H = 414; Cl-Cl = 243; C-Cl = 339; H-Cl = 432

Entalpías de formación (kJ/mol): Metano = -74,9; Clorometano = -82,0; Cloruro de hidrógeno = -92,3

Datos		Entalpías de formación KJ/mol
Enlace	E_{enlace} KJ/mol	
C-H	414	$\Delta H_{fCH_4}^\circ = -74,9$
Cl-Cl	243	$\Delta H_{fCH_3Cl}^\circ = -82,0$
C-Cl	339	$\Delta H_{fHCl}^\circ = -92,3$
H-Cl	432	



Enlaces Rotos		Enlaces Formados	
Enlace	E_{enlace} KJ/mol	Enlace	E_{enlace} KJ/mol
1 C-H	414	1 C-Cl	339
1 Cl-Cl	243	1 H-Cl	432

$$a.- \Delta H_r^\circ = E_{\text{rotos}} - E_{\text{formados}} = (414 + 243) - (339 + 432) = -114 \text{ KJ/mol}$$

b.-

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum n_p \cdot \Delta H_{fp}^\circ - \sum n_r \cdot \Delta H_{fr}^\circ = \\ &1x\Delta H_{fCH_3Cl}^\circ + 1x\Delta H_{fHCl}^\circ - 1x\Delta H_{fCH_4}^\circ - 1x\Delta H_{fCl_2}^\circ = \\ &1x(-82,0) + 1x(-92,3) - 1x(-74,9) - 1x0,00 = \\ &-99,4 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

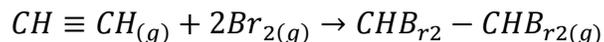
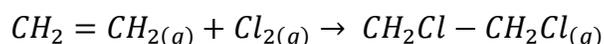
Obsérvese la diferencia en los resultados de ambos métodos. Esto es debido a que el primer método es aproximado, como se explicó anteriormente. El método preferido siempre será el segundo, cuando ello sea posible.

En este ejercicio resuelto de termoquímica vamos a calcular la entalpía de dos reacciones químicas de compuestos orgánicos con halógenos a partir de las entalpías de enlace (la fórmula que comúnmente llamamos enlaces rotos y enlaces formados, que hemos visto en teoría y ejercicios previos). En concreto, se trata de la reacción del eteno con el cloro (reacción orgánica de cloración o de adición del cloro al doble enlace) y de la reacción del etino con el bromo (reacción orgánica de bromación o de adición del bromo al triple enlace). Debemos recordar

que los valores de entalpía de reacción así obtenidos serán únicamente aproximados, ya que los valores de energía de enlace que aparecen en las tablas son valores medios para distintas moléculas que contienen dicho enlace. El enunciado completo es:

En este próximo ejercicio resuelto de termoquímica vamos a calcular la entalpía de dos reacciones químicas de compuestos orgánicos con halógenos a partir de las entalpías de enlace (la fórmula que comúnmente llamamos enlaces rotos y enlaces formados, que hemos visto en teoría y ejercicios previos). En concreto, se trata de la reacción del eteno con el cloro (reacción orgánica de cloración o de adición del cloro al doble enlace) y de la reacción del etino con el bromo (reacción orgánica de bromación o de adición del bromo al triple enlace). Debemos recordar que los valores de entalpía de reacción así obtenidos serán únicamente aproximados, ya que los valores de energía de enlace que aparecen en las tablas son valores medios para distintas moléculas que contienen dicho enlace.

27.- Determinar la variación de entalpía estándar aproximada de las reacciones siguientes, usando los valores medios de entalpías de enlace suministrados en la tabla de la página 48:



Datos		$CH_2 = CH_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl_{(g)}$
Enlace	E_{enlace} KJ/mol	$\Delta H_r^\circ = E_{rotos} - E_{formados} = 608 + 242 - 348 - (2 \times 328) =$
C=C	608	- 154 KJ/mol (Exotérmica)
C-H	412	
Cl-Cl	242	
C-Cl	328	
C-C	348	
C≡C	837	
C-Br	276	
Br-Br	193	

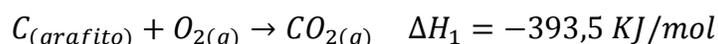
$$CH \equiv CH_{(g)} + 2Br_{2(g)} \rightarrow CHBr_{r2} - CHBr_{r2(g)}$$

$$\Delta H_r^\circ = E_{rotos} - E_{formados} = 837 + (2 \times 193) - 348 - (4 \times 276) = -229 \text{ KJ/mol (Exotérmica)}$$

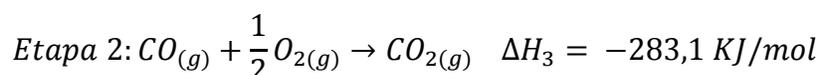
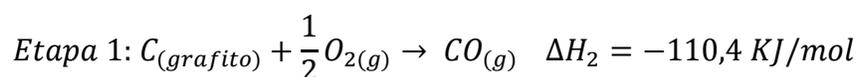
25.- Cálculo de la entalpía de una reacción por la Ley de Hess

A continuación vamos a ver una tercera forma de calcular la entalpía de una reacción química, que es por aplicación directa de la **Ley de Hess**, ley anunciada en 1840 por el químico suizo German Henry Hess. Esta Ley también puede llamarse "**Ley de aditividad de las entalpías de reacción**". Se trata de un método útil cuando no es posible calcular las entalpías de reacción a partir de las entalpías de formación, o en reacciones en las que la entalpía de reacción no se puede determinar experimentalmente por ser ésta muy lenta o muy explosiva.

Para llegar al fundamento de la **Ley de Hess**, vamos a considerar un ejemplo antes de enunciarla. Se trata de la reacción de formación de $\text{CO}_{2(g)}$:



Esta reacción se puede producir tal y como la hemos escrito, en una sola etapa, o también puede darse en dos etapas. En una primera etapa se formaría monóxido de carbono, CO, y después, una vez formado el monóxido de carbono, éste vuelve a reaccionar con oxígeno para dar CO_2 . Las etapas son:



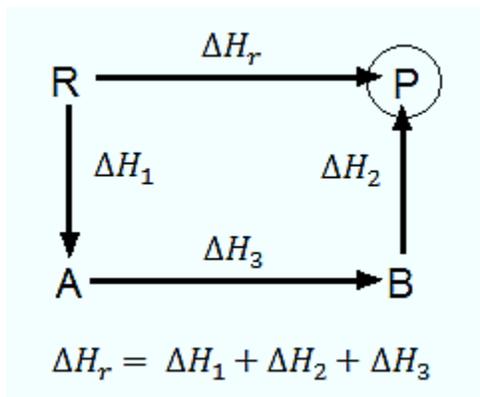
La energía total desprendida en la formación de 1 mol de CO_2 es la misma tanto si se da en una etapa como en dos, ya que para determinar la energía total desprendida cuando se da en dos etapas basta sumar las variaciones de entalpía de las etapas en las que transcurre.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$-393,5 = -110,4 + (-283,1)$$

Observe que al sumar las ecuaciones de las etapas 1 y 2 y eliminando las especies que se repiten a ambos lados en la ecuación final, obtenemos la ecuación original.

Esta es la base de la **Ley de Hess**, que la variación de entalpía asociada a una reacción química efectuada a presión constante, es la misma si se verifica directamente en una sola etapa o en varias. De forma general:

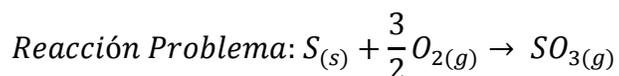
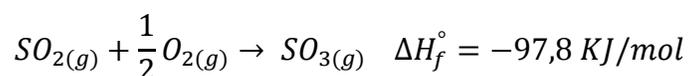
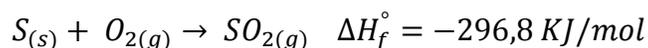


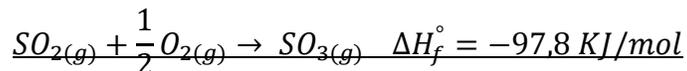
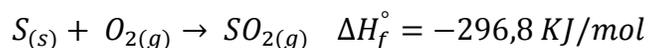
Otra forma de enunciar la **Ley de Hess** es:

Cuando una reacción química puede expresarse como suma algebraica de otras reacciones, su entalpía de reacción es igual a la suma de las entalpías de las reacciones parciales.

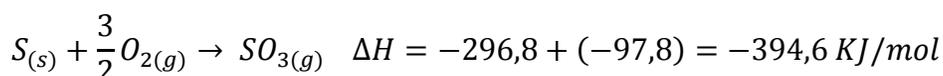
La **Ley de Hess** permite tratar las ecuaciones termoquímicas como ecuaciones algebraicas, y pueden sumarse, restarse o multiplicarse por un número, igual que las entalpías de reacción, para hallar la ecuación termoquímica deseada.

28.- Sabiendo que $\Delta H_{fSO_2}^\circ = -296,8 \text{ KJ/mol}$ y que la $\Delta H_{fSO_3}^\circ = -97,8 \text{ KJ/mol}$, cuando se parte de SO_2 , determine la Entalpía de la reacción del Azufre elemental con oxígeno gaseoso, para obtener SO_3 utilizando la Ley de Hess.

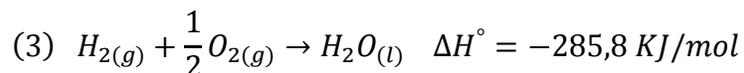
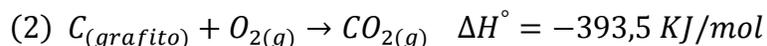
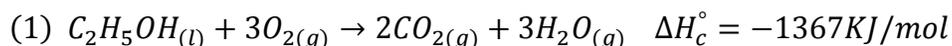




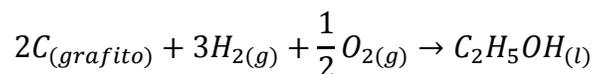
El SO_2 se repite en ambos lados de la ecuación, razón por la cual lo hemos tachado, además, la suma algebraica de $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ con lo que la ecuación definitiva quedará:



29.- Calcular la entalpía estándar de formación del etanol con los datos aportados, mediante la Ley de Hess:

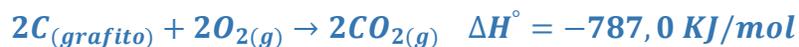


Escribimos la reacción problema (formación de Etanol) y balanceamos:

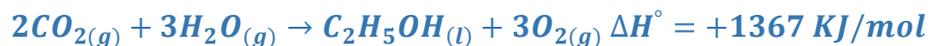


Multiplicamos las ecuaciones dadas por coeficientes adecuados de modo que al sumarlas se reproduzca la ecuación problema. Así, por ejemplo, en la ecuación problema se tiene dos moles de carbono, luego multiplicamos esa ecuación por 2, incluida la entalpía:

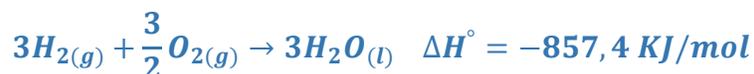
2 x ($C_{(grafito)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H^\circ = -393,5 \text{ KJ/mol}$), obtenemos:



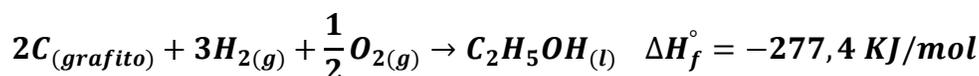
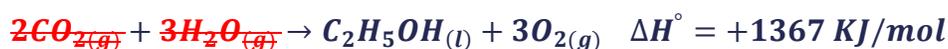
Ahora observamos que la ecuación problema presenta la molécula de etanol en los productos, por lo que escribimos la ecuación correspondiente invertida con su entalpía cambiada de signo:



Ahora, en la ecuación problema tenemos 3 moles de hidrógeno en los reactivos, luego multiplicamos la ecuación (3) por 3, incluida la entalpía:



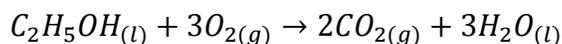
Ahora, sumamos estas tres ecuaciones y tachamos las especies que se repiten a ambos lados de la ecuación:



Observe que el ΔH_f° resultante es la suma algebraica de las entalpías de reacción de cada una de las reacciones evaluadas.

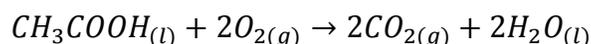
30.- Calcular la entalpía de la reacción de oxidación de etanol a ácido acético, sabiendo que en la combustión de 10 gramos de etanol se desprenden 300 KJ y en la combustión de 10 gramos de ácido acético se desprenden 140 KJ.

Como se puede observar, en el enunciado no nos dan las ecuaciones termoquímicas tal como ocurría en el ejercicio previo, sino que tenemos que plantearlas a partir de lo indicado en el enunciado. Asimismo, los datos de entalpía aportados vienen dados como KJ desprendidos (signo negativo para la entalpía) por cada 10 gramos de compuesto que reacciona; será necesario, por tanto, plantear y ajustar correctamente las reacciones y realizar algunos cálculos estequiométricos para poder disponer de los valores de entalpía de reacción en KJ/mol como sigue:



Determinamos el Peso o Masa Molecular del etanol por el procedimiento ya conocido y obtenemos 46 g/mol. Ya que 10 g. de Etanol desprende 300 KJ (-300 KJ el signo negativo indica el desprendimiento) de energía, convertimos estas unidades a KJ/mol y obtenemos:

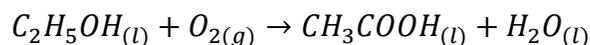
$$\Delta H_1 = -300 \text{ KJ} \times \frac{46 \frac{\text{g}}{\text{mol}} C_2H_5OH}{10 \text{ g}} = -1380 \text{ KJ/mol}$$



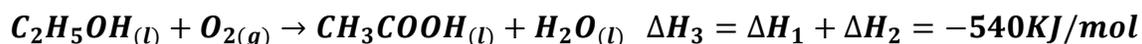
$$PM_{CH_3COOH} = 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_2 = -140 \text{ KJ} \times \frac{60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{10 \text{ g}} = -840 \text{ KJ/mol}$$

La reacción problema será:



Aplicamos la Ley de Hess:

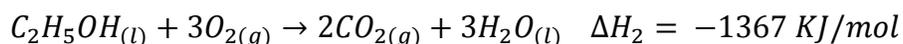
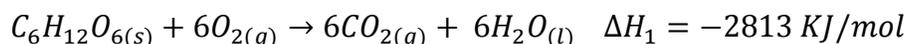


La reacción es Exotérmica.

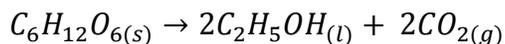
31.- La reacción de fermentación de la glucosa, $C_6H_{12}O_{6(s)}$, produce etanol, $C_2H_5OH_{(l)}$, y dióxido de carbono. Calcular la variación de entalpía de la reacción a partir de los datos siguientes:

$$\Delta H_c \text{ (glucosa)} = -2813 \text{ kJ/mol}$$

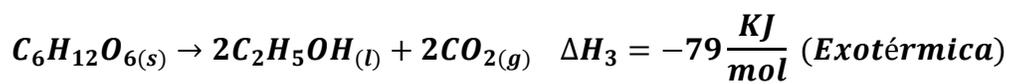
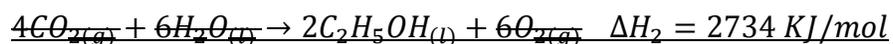
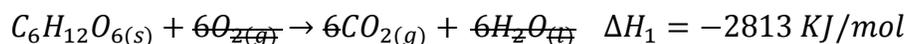
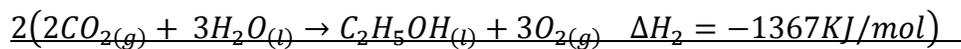
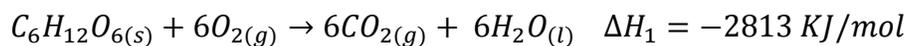
$$\Delta H_c \text{ (etanol)} = -1367 \text{ kJ/mol}$$



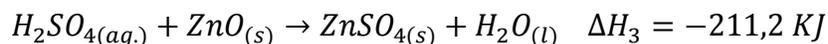
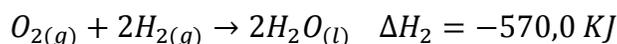
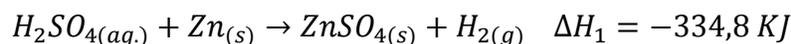
La reacción problema será:



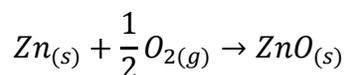
Multiplicando la segunda reacción por 2 y la invertimos:



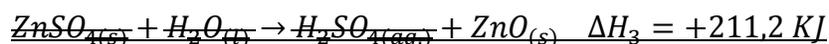
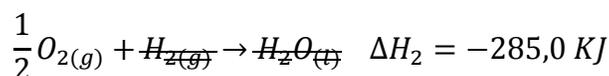
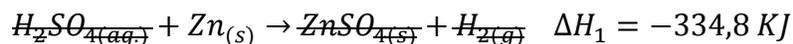
32.- Calcular la entalpía de formación del óxido de zinc a partir de los datos siguientes:

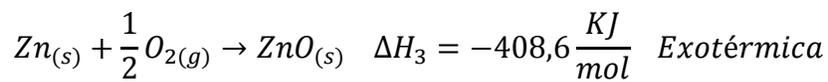


La ecuación problema será la siguiente:



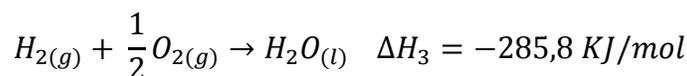
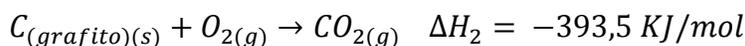
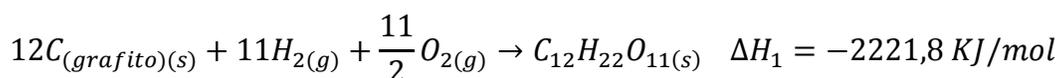
La primera ecuación queda intacta pues allí se tiene el Zn en los reactivos. La segunda ecuación presenta 1mol de oxígeno, por lo que la multiplicamos por $\frac{1}{2}$ para ajustarla a la reacción problema. En la tercera reacción, el óxido de zinc aparece en los reactivos, por lo que la invertimos y cambiamos el signo de su entalpía.



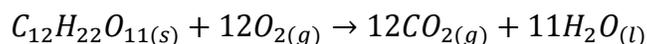


33.- Sabiendo que la entalpía estándar de formación de la sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, es $\Delta H_f^\circ = -2221,8 \text{ KJ/mol}$, y que las entalpías de formación del $\text{CO}_{2(g)}$ y del $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ son, respectivamente, $-393,5$ y $-285,8 \text{ KJ/mol}$, ¿cuál será el valor de la entalpía de combustión de la sacarosa aplicando la Ley de Hess?

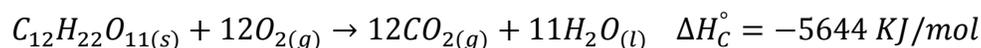
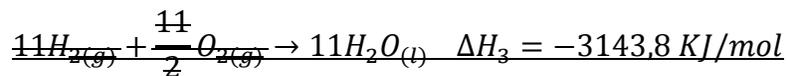
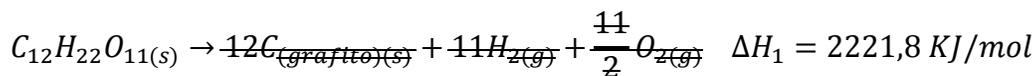
Escribimos y balanceamos las ecuaciones correspondientes:



Reacción problema:



Aplicamos la Ley de Hess, invirtiendo la primera reacción, multiplicando la segunda reacción por 12 y la tercera por 11:

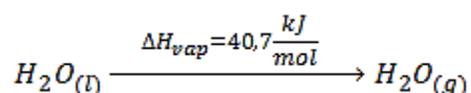


La reacción es Exotérmica.

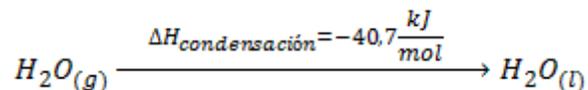
26.- Cambios de entalpía en procesos físicos: Fusión, Vaporización y Sublimación.

Supongamos que tenemos 1 mol de agua a 20°C. Este mol de agua tendrá una entalpía inicial H_1 , cuyo valor absoluto no podemos conocer porque sólo podemos calcular variaciones. Si este mol de agua lo calentamos hasta 50°C a presión constante, harán falta aportar 2257 J en forma de energía calorífica. Como **la entalpía es transferencia de calor a presión constante**, la entalpía de este mol de agua habrá aumentado 2257 J, es decir, la ΔH será de 2257 J.

Si durante este calentamiento del agua llegamos a los 100°C, entonces alcanzaremos el punto de ebullición del agua, y **la temperatura permanecerá constante mientras se produce el cambio de fase de líquido a vapor**; es decir, mientras se produce el **cambio de estado**. Que la temperatura permanezca constante durante el **cambio de estado** no implica que no estemos aportando calor al sistema, sino que este calor se está empleando en **romper las fuerzas intermoleculares del agua líquida, los enlaces de hidrógeno** entre las distintas moléculas de agua, para que pasen a estado vapor y no para aumentar la temperatura del agua. A este calor necesario a presión constante para romper todos los enlaces de hidrógeno del agua líquida se le llama **“Entalpía de vaporización” o “Calor de vaporización”**. En el agua se necesitan 40,7 kJ/mol de energía calorífica para que un mol de agua líquida a 100°C pase a 1 mol de agua vapor a 100°C (Nótese la gran cantidad de energía calorífica que se necesita para hervir el agua, 40700 J/mol, cuando para calentar esa misma cantidad de agua 30°C, de 20°C a 50°C, bastan sólo, como hemos comentado, 2257 J, 18 veces menos).



Si lo que tenemos es el proceso contrario, es decir, la condensación de 1 mol de agua vapor a 100°C para dar 1 mol de agua líquida a la misma temperatura, se desprenden -40,7 kJ/mol.



Es decir, las entalpías de vaporización y condensación de una sustancia tienen la misma magnitud pero signo contrario.

$$\Delta H_{\text{vap}} = -\Delta H_{\text{cond}}$$

Del mismo modo, cuando pasamos de un mol de sustancia sólida a un mol de sustancia líquida, al alcanzar el punto de fusión de dicha sustancia, el calor necesario para romper las interacciones que mantienen unido el sólido es el llamado “**Calor de fusión**” o “**entalpía de fusión**”, que, en el caso del agua, es de 6,02 kJ/mol. La entalpía de fusión es igual pero de signo contrario que la entalpía de solidificación.

$$\Delta H_{\text{fus}} = -\Delta H_{\text{solid}}$$

Asimismo, algunas sustancias, como el yodo, pasan directamente de sólido a vapor sin pasar por el estado líquido. Al calor necesario para esto a presión constante se le denomina “**Entalpía de sublimación**”.

A continuación hallamos una tabla con las entalpías de cambio de estado de algunas sustancias juntamente con sus puntos de fusión y de ebullición.

Calores de fusión y calores de vaporización de diversas sustancias

Sustancia	Punto de fusión °C	Calor de fusión		Punto de ebullición °C	Calor de vaporización	
		J/kg	cal/g		J/kg	cal/g
Alcohol etílico	-117.3	104×10^3	24.9	78.5	854×10^3	204
Amoniaco	-75	452×10^3	108.1	-33.3	1370×10^3	327
Cobre	1080	134×10^3	32	2870	4730×10^3	1130
Helio	-269.6	5.23×10^3	1.25	-268.9	20.9×10^3	5
Plomo	327.3	24.5×10^3	5.86	1620	871×10^3	208
Mercurio	-39	11.5×10^3	2.8	358	296×10^3	71
Oxígeno	-218.8	13.9×10^3	3.3	-183	213×10^3	51
Plata	960.8	88.3×10^3	21	2193	2340×10^3	558
Agua	0	334×10^3	80	100	2256×10^3	540
Cinc	420	100×10^3	24	918	1990×10^3	475

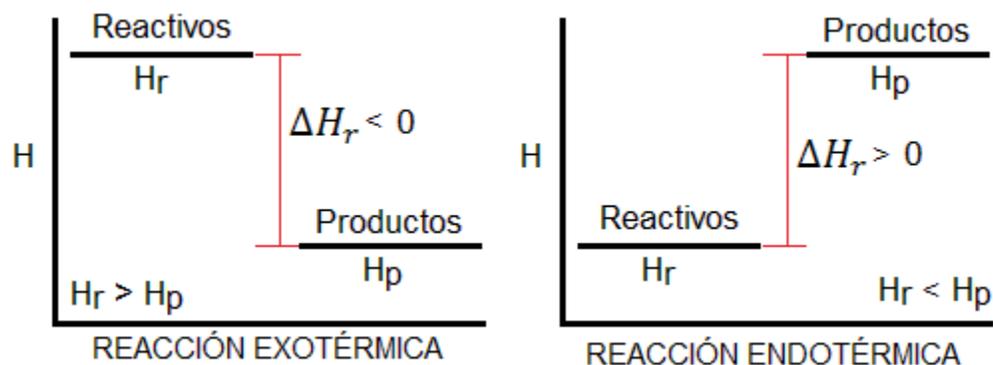
27.- Espontaneidad de las reacciones químicas. Concepto de entropía

27.1.- Concepto de espontaneidad de las reacciones químicas

En la naturaleza existe **multitud de reacciones químicas que son espontáneas**. ¿Qué entendemos por reacción espontánea? Significa que, **una vez que la reacción se inicia, transcurre por sí misma, sin un aporte energético externo, hasta que se agotan los reactivos o se agota el reactivo limitante**, si lo hay. Podemos visualizar de forma sencilla la espontaneidad de un proceso si imaginamos que echamos a rodar una pelota por una pendiente: una vez que comienza a rodar no se detendrá en mitad de la cuesta, sino que continuará en movimiento hasta llegar a una zona llana en la que pierda por rozamiento su energía cinética. Una reacción espontánea, de forma similar a la pelota, no se detendrá hasta que los reactivos se transformen por completo en productos.

Estos procesos espontáneos son, además, irreversibles, es decir, no se pueden revertir sin un aporte energético externo. Los productos no se recombinan espontáneamente para dar de nuevo los reactivos, igual que la pelota que una vez en terreno llano no comienza a subir de nuevo la pendiente por sí sola (a no ser que le demos una patada, lo cual ya supondría un aporte energético externo, es decir, un proceso no espontáneo).

Por tanto, como decimos, en la naturaleza existen multitud de procesos espontáneos: la expansión de un gas, la oxidación del hierro... Ahora bien, ¿cómo podemos saber si un proceso dado será o no espontáneo? ¿Qué criterios termodinámicos debemos utilizar? Ya hemos tratado en profundidad anteriormente el concepto de entalpía y lo que son las reacciones endotérmicas y exotérmicas.



Podríamos pensar que una reacción exotérmica que desprende calor al entorno, siempre será espontánea, dado que los sistemas tienden a un mínimo de energía y en las reacciones exotérmicas los productos tienen menos energía que los reactivos (tal y como vemos en el diagrama). Es cierto que muchas reacciones espontáneas son exotérmicas y que la mayoría de reacciones exotérmicas son espontáneas; sin embargo, esto no es siempre así. Existen reacciones exotérmicas que no son espontáneas a ciertas temperaturas y reacciones endotérmicas que sí lo son.

Por tanto, **el criterio energético, es decir, el signo de la variación de entalpía ΔH , no es suficiente por sí mismo para decidir si un proceso será o no espontáneo**, ya que en verdad, si consideramos el conjunto sistema-entorno, la energía siempre se conserva.

27.2.- El concepto de entropía: el grado de desorden de los sistemas químicos

Para determinar la espontaneidad o no espontaneidad de una reacción química, se hace necesario introducir una variable termodinámica de la cual no habíamos hablado hasta el momento, que es la **“Entropía”**, representada con una letra **“S”** mayúscula. **La entropía es una función de estado** (depende únicamente de los estados inicial y final) **extensiva** (depende de la cantidad de materia total), cuyas unidades son generalmente $J/^{\circ}K \cdot mol$. De forma simplificada, **podemos definir la entropía como una medida del desorden microscópico de un sistema**. Así, la variación de entropía global para un sistema, será:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

Y tenemos que:

$\Delta S > 0$ Aumento del desorden

$\Delta S < 0$ Disminución del desorden

Un sistema muy desordenado tiene una elevada entropía, mientras que un sistema muy ordenado tiene una baja entropía. Por ejemplo, si consideramos los tres estados de agregación del agua, sus entropías serán:

$$S_{\text{hielo}} = 44,8 \text{ J/}^\circ\text{K}\cdot\text{mol} < S_{\text{líquido}} = 69,9 \text{ J/}^\circ\text{K}\cdot\text{mol} < S_{\text{vapor}} = 188,8 \text{ J/}^\circ\text{K}\cdot\text{mol}$$

En general:

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gas}}$$

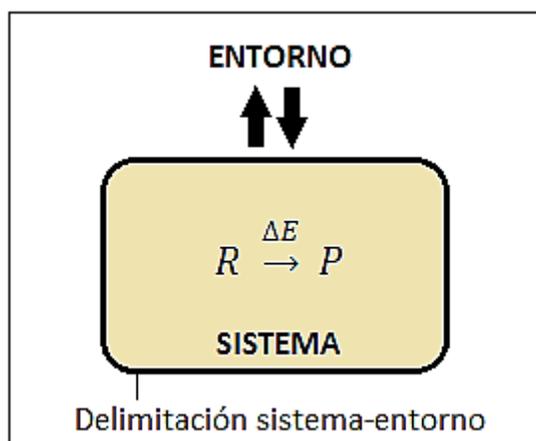
En un sistema aislado y a volumen constante (que no puede intercambiar ni materia ni energía con el entorno) **se dará espontáneamente aquel proceso en el que se produzca un aumento de la entropía**, esto es, **aquel proceso en el que aumente el desorden**. Es decir, en general, **los sistemas tienden a un aumento del desorden**. Es por este motivo que existen reacciones endotérmicas que son espontáneas; reacciones que por criterios energéticos pareciera que no deben producirse espontáneamente y que, sin embargo, sí ocurren de este modo, porque en el transcurso de las mismas la entropía aumenta considerablemente.

A continuación, profundizaremos un poco más en el **concepto de entropía** y en la **espontaneidad de las reacciones químicas**:

28.- El aumento de entropía del Universo. Segundo Principio de la Termodinámica.

Anteriormente hemos introducido el concepto de entropía, indicando que es una **función de estado extensiva** representada por una S y que mide el grado de desorden microscópico de un sistema. Asimismo, como hemos comentado, todos los sistemas tienden a un máximo de entropía, y es por este motivo que cuando se lleva a cabo una reacción química en un sistema aislado (sin intercambio de

materia ni de energía) en el cual el factor energético no puede ser determinante dado que no se está intercambiando ningún tipo de energía con el entorno, se produzca espontáneamente aquel proceso en el que aumente la entropía del sistema.



Por tanto, vemos que la entropía del sistema está aumentando, $\Delta S > 0$, a pesar de que no hay ningún tipo de intercambio con el exterior... ¿Cómo es esto posible? Es posible porque la entropía, a diferencia de la energía, sí que se puede crear. De hecho la entropía se crea constantemente en el Universo, no para de aumentar y esta es la base del Segundo Principio de la Termodinámica. Si nosotros consideramos la totalidad del Universo como un colosal sistema aislado, cualquier proceso espontáneo que tenga lugar en él será aquel que haga que $\Delta S_u > 0$ y, por tanto, en efecto, S no para de aumentar y la entropía se va creando.

Así, el **Segundo Principio de la Termodinámica** se pueden enunciar como:

“Considerando el Universo como un sistema aislado, se producirán espontáneamente aquellos procesos en los que la entropía del Universo aumenta, es decir, la entropía del Universo tiende a un máximo”.

¿Significa esto que una reacción química siempre tendrá una variación de entropía positiva? No, porque la reacción química no es un sistema aislado. Lo habitual es que se produzca a presión y temperatura constantes, por ejemplo, en un vaso de precipitados en el laboratorio, rodeada de un determinado entorno que es el resto

del Universo. Globalmente, la entropía total, $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$, aumentará, ya que:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{u}} > 0$$

Por tanto, **la entropía del sistema podrá disminuir siempre y cuando la entropía del entorno aumente en una cantidad superior**, de modo que el cómputo global haga que aumente la entropía del universo. De hecho, veremos ejemplos de reacciones con $\Delta S < 0$ en algunos de los ejercicios resueltos.

29.- Tercer Principio de la Termodinámica. Entropía molar estándar.

El **Tercer Principio de la Termodinámica**, propuesto en 1921 por Max Planck, establece que ***el valor de entropía de un sólido cristalino perfecto es cero en el cero absoluto de temperatura***. Es decir, puesto que un sólido cristalino en el cero absoluto es una estructura perfectamente ordenada, su desorden es nulo, es decir, su entropía es nula pues, como hemos indicado anteriormente, **se puede asimilar la entropía de un sistema a su grado de desorden**.

Así, la entropía de un cristal perfecto es nula en el cero absoluto porque al disminuir la temperatura de una sustancia disminuye progresivamente su energía interna, como consecuencia de la disminución de los movimientos moleculares de vibración, rotación y traslación. Si la temperatura sigue disminuyendo, puede llegar un punto (teórico) en el que los movimientos se detengan y el orden sea perfecto. Este punto teórico de mínima temperatura es el cero absoluto, es decir, $-273,15^{\circ}\text{C}$, y es un valor no alcanzable experimentalmente (aunque se ha estado cerca en algunos experimentos, se trató de condiciones muy particulares). A cero kelvin todas las sustancias son sólidas. Por ejemplo, el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno tienen los siguientes puntos de fusión:

$$H_2 = 14,03 \text{ }^{\circ}\text{K} (\approx -239^{\circ}\text{C}); O_2 = 50,35 \text{ }^{\circ}\text{K} (\approx -223^{\circ}\text{C}); N_2 = 63,14 \text{ }^{\circ}\text{K} (\approx -210^{\circ}\text{C})$$

En el cero absoluto, cualquiera de estas sustancias será un sólido, a pesar de sus bajísimos puntos de fusión ya que todos ellos están por encima de cero grados kelvin. A dicha temperatura mínima, los átomos o moléculas que formen los

sólidos no presentarán movimientos, estarán quietos, con desorden nulo y por tanto entropía nula. Ahora bien, no debemos confundir tener entropía cero con tener energía cero: las sustancias en el cero absoluto tendrán su correspondiente energía interna debida a las energías potenciales eléctricas de atracción y repulsión de los núcleos y los electrones, así como a la energía cinética de los electrones, que nunca se detienen (si se detuvieran, el átomo colapsaría).

Por tanto, **la entropía es cero para un sólido cristalino perfectamente ordenado en el cero absoluto**, y va aumentando a medida que aumenta la temperatura y se incrementan con ésta los movimientos moleculares (a mayor temperatura, mayor entropía). Este es el motivo de que todas las sustancias tengan valores de entropía absolutos y positivos, porque tenemos una escala real que empieza en cero y va en aumento. Esto último es, de hecho, una diferencia fundamental con la entalpía o con la energía libre de Gibbs. En el caso de la entalpía, sólo podemos medir incrementos o variaciones, es decir, ΔH , tomando como valor cero una referencia arbitraria, la de los elementos puros, mientras que en la tablas de entropía no hallamos incrementos o variaciones de entropía sino simplemente entropías, S . Como **la escala de entropía tiene este cero real, la entropía de los elementos puros no es cero**, sino que tiene su correspondiente valor dado. Así, por ejemplo, para el hidrógeno, su variación de entalpía de formación estándar será 0, pero su entropía molar estándar no, sino que tiene un valor de 130,7 J/mol·°K. En la tabla siguiente se muestran las principales **diferencias existentes entre la entalpía y la entropía**:

Entalpía, H	Entropía, S
Medimos variaciones de entalpía de formación para las sustancias, ΔH_f	Medimos valores absolutos o reales de entropía para las sustancias, S_m° . Podemos medir variaciones si nos referimos a procesos o reacciones químicas (ΔS_r)
Se toman como referencia arbitraria para valor de entalpía 0 los elementos puros	Se toma como referencia real, no arbitraria, el cero absoluto de temperatura. La entropía de los elementos puros no es 0, sino un valor dado.
Es una forma de energía. No se crea ni se destruye (Primer Principio de la Termodinámica)	Se crea constantemente en el Universo (Segundo Principio de la Termodinámica).

¿Qué son las entropías molares estándar, S_m° ? Son los valores de entropía de cada sustancia en condiciones termodinámicas estándar de 25°C y 1 atmósfera para 1 mol de sustancia, ya que al ser la entropía una función de estado extensiva, depende de la cantidad de sustancia total, y debemos indicar cuánta sustancia tenemos. Así, las unidades de la entropía molar estándar son $J/mol \cdot ^\circ K$.

Para poder determinar cualitativamente qué sustancia tendrá una mayor entropía molar estándar sin recurrir a las tablas, puede ser de utilidad recurrir a algunas consideraciones, que son:

- La entropía de los gases es mayor que la de los líquidos, y la de estos mayor que la de los sólidos.
- En el caso de sustancias con el mismo estado de agregación y similar masa atómica, tendrá mayor entropía la que tenga un mayor número de átomos, por ejemplo, en el caso del etano y del monóxido de nitrógeno, ambos con masa molecular 30 g/mol, el etano tiene una mayor entropía molar estándar (229,5 $J/^\circ K \cdot mol$ frente a los 210,6 $J/^\circ K \cdot mol$ del NO) por tener mayor número de átomos.
- Cuanto más débiles son los enlaces entre los átomos que forman una especie química, mayor es la entropía. Por ejemplo, en el caso del etano, el eteno y el etino (compuestos orgánicos de 2 carbonos con enlace simple, doble y triple respectivamente), el etano es el que tiene una mayor entropía molar porque el enlace simple carbono-carbono es más débil que el enlace doble y este a su vez que el triple.

Los valores de entropía molar estándar son útiles para calcular la variación de entropía de una reacción química, tal y como veremos más adelante.

29.1.- Cálculo de la variación de entropía de una reacción con las entropías molares estándar

Los valores de entropía molar estándar tabulados se pueden emplear para calcular la variación de entropía de una reacción química, de forma similar al uso

de las entalpías de formación para determinar la variación de entalpía, anteriormente.

H_{2(g)}	130,7 J/°K.mol
N_{2(g)}	191,6 J/°K.mol
NO_(g)	210,6 J/°K.mol
C₂H_{6(g)}	229,5 J/°K.mol
C₂H_{4(g)}	219,6 J/°K.mol
C₂H_{2(g)}	200,3 J/°K.mol
CH₃OH_(l)	126,6 J/°K.mol
CaO_(s)	39,8 J/°K.mol

A diferencia de lo que ocurre en el uso de las entropías molares estándar, cuando calculamos la entropía de una reacción sí debemos poner la letra griega delta, Δ , es decir, ΔS , porque hablamos de una variación de entropía desde un estado inicial a un estado final (de reactivos a productos):

$$\Delta S_r^\circ = S_{\text{productos}} - S_{\text{reactivos}}$$

Para una reacción genérica:



Entropía total de los productos: $c \cdot S_m^\circ (C) + d \cdot S_m^\circ (D)$

Entropía total de los reactivos: $a \cdot S_m^\circ (A) + b \cdot S_m^\circ (B)$

(multiplicamos las entropías de cada especie por el coeficiente estequiométrico porque al ser molares son únicamente para 1 mol de compuesto, por lo que se deberán considerar los moles totales presentes).

Así, la variación de entropía de la reacción, será:

$\Delta S_r^\circ = \text{Entropía total de los productos} - \text{Entropía total de los reactivos}$

$$\Delta S_r^\circ = c \cdot S_m^\circ (C) + d \cdot S_m^\circ (D) - [a \cdot S_m^\circ (A) + b \cdot S_m^\circ (B)]$$

Por tanto, la fórmula final a aplicar será:

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_P \cdot S_{m,P}^\circ - \sum n_R \cdot S_{m,R}^\circ$$

ΔS_r° : variación de entropía estándar de reacción

n_P : coeficientes estequiométricos de reactivos

n_R : coeficientes estequiométricos de productos

$S_{m,P}^\circ$: entropías molares estándar de los productos

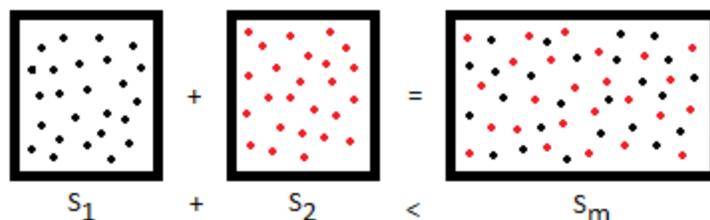
$S_{m,R}^\circ$: entropías molares estándar de los reactivos

El valor de ΔS de una reacción será necesario para poder determinar cuantitativamente la espontaneidad de una reacción química a partir del valor de la Energía libre de Gibbs, tal y como explicaremos en el apartado sobre el concepto de Energía Libre.

29.2.- Termoquímica: Deducción cualitativa del signo de la entropía de reacción

A continuación veremos cómo determinar el signo de la variación de entropía de algunos procesos y reacciones químicas a partir de ciertas consideraciones, entre las que se incluyen, esencialmente, las siguientes:

- **La entropía de una mezcla de gases es mayor que la de dichos gases por separado.** Así, si nosotros tenemos un recipiente de un litro que contiene un mol de hidrógeno, y otro recipiente de un litro que contiene un mol de argón, cuando se mezclan dichos gases en un recipiente de dos litros la entropía aumenta, a pesar de no haber aumento de la presión.



- **La entropía de una disolución sólido-líquido es mayor que la del soluto y el disolvente por separado.** Así, si nosotros disolvemos 10

gramos de cloruro sódico en 1 litro de agua, la entropía inicial del NaCl y del H₂O es menor que una vez que hemos disuelto el soluto en el disolvente.

- En cambio, **si se trata de disolver un gas en un líquido, la entropía de la disolución disminuye con respecto a la del gas y el líquido por separado.** Esto es debido a que, en el seno del líquido, el gas tiene una menor libertad de movimiento que la que tenía inicialmente y, por tanto, su entropía disminuye.
- Si consideramos **reacciones en las que intervienen gases, la entropía aumentará si aumenta el número de moles de gas de reactivos a productos; si disminuye el número de moles de gas de reactivos a productos**, la variación de entropía será negativa (disminuye el desorden).

Es decir:

$\Delta S > 0$ si $\Delta n > 0$ (aumenta el número de moles de gas, aumenta el desorden)

$\Delta S < 0$ si $\Delta n < 0$ (disminuye el número de moles de gas, disminuye el desorden)

Δn : variación del número de moles gaseosos de reactivos a productos

Hagamos un ejercicio para determinar de forma cualitativa, cuál de cada par de sustancias se espera que tenga un mayor valor de entropía molar estándar. La entropía molar estándar es el **valor de entropía de cada sustancia en condiciones termodinámicas estándar**, es decir, **a 25°C y 1 atmósfera para 1 mol de sustancia**. Las unidades de la entropía molar estándar son J/mol·°K.

Para poder determinar cualitativamente cuál de dos sustancias tendrá un mayor valor de entropía molar estándar, debemos recordar algunos criterios que hemos establecido con anterioridad, como por ejemplo:

- La entropía de los gases es mayor que la de los líquidos, y la de estos mayor que la de los sólidos.
- En el caso de sustancias con el mismo estado de agregación y similar masa atómica, tendrá mayor entropía la que tenga un mayor número de átomos, por ejemplo, en el caso del Etano y del Monóxido de Nitrógeno, ambos con masa molecular 30 g/mol, el etano tiene una mayor entropía molar estándar

(229,5 J/°K·mol frente a los 210,6 J/°K·mol del NO) por tener mayor número de átomos.

- Cuanto más débiles son los enlaces entre los átomos que forman una especie química, mayor es la entropía. Por ejemplo, en el caso del etano, el eteno y el etino (compuestos orgánicos de 2 carbonos con enlace simple, doble y triple respectivamente), el etano es el que tiene una mayor entropía molar porque el enlace simple carbono-carbono es más débil que el enlace doble y este a su vez que el triple.

Según establece el Tercer Principio de la Termodinámica, **la entropía es cero para un sólido cristalino perfectamente ordenado en el cero absoluto**, y va aumentando a medida que aumenta la temperatura y se incrementan con ésta los movimientos moleculares (a mayor temperatura, mayor entropía). Este es el motivo de que todas las sustancias tengan valores de entropía absolutos y positivos, porque tenemos una escala real que empieza en cero y va en aumento. En las tablas de entropía no hallamos incrementos o variaciones de entropía sino simplemente valores absolutos de entropías, "S". Como **la escala de entropía tiene este cero real, la entropía de los elementos puros no es cero**, sino que tiene su correspondiente valor dado.

34.- De los siguientes pares de sustancias, razonar cuál es ellas tendrá un mayor valor de entropía molar estándar.

a) C₂H₂ y C₂H₆

b) H₂O(g) y H₂O(l)

c) CO(g) y CH₃OH(l)

d) SO₂(g) y SO₃(g)

a.- Entre el CH₂=CH₂ (Eteno) y CH₃-CH₃ (Etano) tendrá mayor S_m° quien tenga los enlaces más débiles. En este caso, $S_{mC_2H_6}^\circ > S_{mC_2H_2}^\circ$

b.- Los gases tienen mayor entropía que los líquidos, luego: $S_{mH_2O(g)}^\circ > S_{mH_2O(l)}^\circ$

c.- Ambos compuestos tienen Pesos Moleculares aproximados ($\cong 28 \text{ g/mol}$), sin embargo, el monóxido de carbono tendrá mayor entropía molar estándar aunque posee menor número de átomos que el alcohol pues se trata de un gas, luego: $S_{mCO(g)}^\circ > S_{mCH_3OH(l)}^\circ$

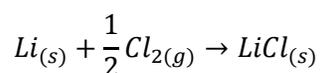
d.- $S_{mSO_3(g)}^\circ > S_{mSO_2(g)}^\circ$, pues el SO_3 posee mayor número de átomos.

35.- Predecir el signo de la variación de Entropía de algunas reacciones a partir del estado de agregación de los reactivos y productos.

Justificar el signo que cabe esperar para ΔS de los procesos siguientes:

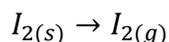
a.- Obtención de cloruro de litio a partir de litio sólido y $Cl_{2(g)}$:

En primer lugar plantearemos y ajustaremos correctamente la química del proceso y seguidamente determinaremos qué sucede en dicha reacción, si aumenta el desorden de reactivos a productos, $\Delta S > 0$, o bien si el desorden disminuye de reactivos a productos, $\Delta S < 0$.



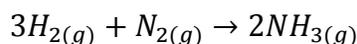
$\Delta S = S_P - S_R < 0$ (negativa) si $\Delta_n < 0$ (disminuye el número de moles de gas, disminuye el desorden).

b.- Sublimación del Yodo:



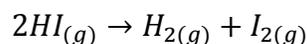
$\Delta S > 0$ por pasar el Yodo de sólido a gas.

c.- Formación del NH_3 a partir de H_2 y N_2 gaseosos:



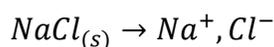
$$\Delta_n = 2 - 4 = -2 \quad \Delta S < 0 \text{ (disminución del desorden)}$$

d.- Descomposición del Yoduro de hidrógeno para dar Yodo e Hidrógeno:



$$\Delta_n = 2 - 2 = 0 \quad \Delta S \cong 0$$

e.- Disolución de NaCl en agua:



$Na^+, Cl^- > S$; $\Delta S > 0$ *Aumenta el desorden*

36.- Calcular la variación de entropía de las siguientes reacciones a partir de las entropías molares estándar de los compuestos de las sustancias que intervienen en las mismas.

- Descomposición térmica del carbonato cálcico: $CaCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$
- Creación de dióxido de nitrógeno a partir de monóxido de nitrógeno y oxígeno: $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$
- Cloruro de bromo a partir de bromo y cloro: $Br_{2(l)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2BrCl_{(g)}$

Datos:

	$S_m^0 \left(\frac{J}{K \cdot mol} \right)$
CaCO _{3(s)}	92.9
CaO _(s)	39.8
CO _{2(g)}	213.6
NO _(g)	210.6
NO _{2(g)}	240.5
O _{2(g)}	205.0
Br _{2(l)}	152.3
Cl _{2(g)}	223.0
BrCl _(g)	239.7

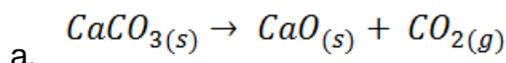
En este caso, la fórmula a utilizar será la siguiente:

$$\Delta S_r^0 = \sum n_P \cdot S_{n,P}^0 - \sum n_R \cdot S_{n,R}^0$$

Como se puede observar es una fórmula muy parecida a la fórmula del cálculo de la variación de entalpía de una reacción a partir de las entalpías de formación. Las principales diferencias entre la fórmula de entropía y entalpía es que para la entropía no existe el símbolo griego delta, Δ , ya que en la tabla aparecen valores

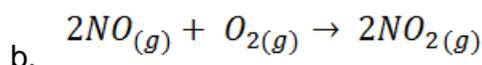
absolutos de entropía y no variaciones. Además, para el caso de las entropías molares estándar las entropías de los elementos no son cero.

Veamos la resolución escrita del ejercicio que se resuelve y explica paso a paso en el vídeo:



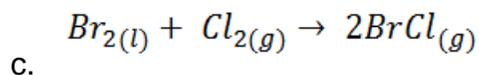
$$\begin{aligned}\Delta S_r^0 &= 1 S_m^0(CaO) + 1 S_m^0(CO_2) - 1 S_m^0(CaCO_3) \\ &= 39.8 + 213.6 - 92.9 = 160.5 \frac{J}{K}\end{aligned}$$

Como $\Delta S > 0$, significa que aumenta el desorden, lo cual es normal, ya que pasamos de tener un sólido, altamente ordenado, a tener un sólido y un gas, este último completamente desordenado.



$$\begin{aligned}\Delta S_r^0 &= 2 S_m^0(NO_2) - 2 S_m^0(NO) - 1 S_m^0(O_2) \\ &= 2 \cdot 240.5 - 2 \cdot 210.6 - 205.0 = -145.2 \frac{J}{K}\end{aligned}$$

En este caso $\Delta S < 0$, lo cual quiere decir que ha disminuido el desorden. Es lógico, ya que inicialmente había 3 moles de reactivos y, cuando la reacción se lleva a cabo, sólo hay 2 moles de productos. Como el número de moles de gas ha disminuido el desorden también disminuye.



$$\begin{aligned}\Delta S_r^0 &= 2 S_m^0(BrCl_{(g)}) - 1 S_m^0(Br_{2(l)}) - 1 S_m^0(Cl_2) \\ &= 2 \cdot 239.7 - 152.3 - 205.0 = 104.1 \frac{J}{K}\end{aligned}$$

En este caso la variación de entropía aumenta, ya que tenemos dos moles de producto en forma gaseosa, mientras que tenemos un mol en forma líquida y un mol en forma de gas en los reactivos. Por lo tanto, como hay un mayor número de

moles en forma de gas en el producto, es lógico que el desorden haya aumentado y que $\Delta S < 0$.

30.- Concepto de energía libre de Gibbs

En una reacción química hay dos fuerzas impulsoras diferenciadas. Por una parte, se ve favorecido el sentido de la reacción en el que hay una disminución de entalpía de reactivos a productos, es decir, el sentido exotérmico, $\Delta H < 0$, mientras que, por otra parte, se favorece el sentido de la reacción en el que hay un aumento de entropía, $\Delta S > 0$, es decir, un aumento del desorden. De ambos factores, ΔH y ΔS , dependerá que una reacción química sea espontánea o no espontánea. Ambos factores pueden ir en el mismo sentido o estar contrapuestos, teniendo tres posibles situaciones distintas:

- 1) Puede ser **que tanto ΔH como ΔS sean favorables**, con lo cual la reacción será **en todo caso espontánea**, independientemente de la temperatura.
- 2) Puede ser, por el contrario, **que tanto ΔH como ΔS sean desfavorables**, con lo cual la reacción será **no espontánea** a cualquier temperatura.
- 3) Puede ser **que una de las dos variables sea favorable y la otra desfavorable**, con lo cual **el resultado final dependerá** de la magnitud de ambos, es decir, de cuál de estas dos fuerzas impulsoras contrapuestas tenga mayor peso en el resultado final, así como de la temperatura.

Estas tres posibles situaciones hacen pensar que debe haber una **relación matemática entre la entalpía y la entropía**, dependiente de la temperatura, que las combine ambas y nos sirva para predecir la espontaneidad o no espontaneidad de una reacción química. Aunque no vamos a deducir dicha relación, es una nueva magnitud, llamada **Energía Libre de Gibbs**, que viene dada por la expresión siguiente:

$$G = H - TS$$

G es una "**función de estado extensiva**" (depende únicamente del estado inicial y final y de la cantidad total de materia que contenga el sistema considerado). Si

estamos considerando una reacción química, en la que pasamos de unos reactivos a unos productos, la expresaremos como incrementos:

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

El factor de entalpía, ΔH , representa la energía total del sistema, mientras que el factor $T\Delta S$ representa la energía no aprovechable de dicha energía total, es decir, energía que el sistema no puede utilizar para realizar un trabajo. Por esto a ΔG se la llama **energía libre o entalpía libre**, porque es la fracción o la cantidad de la energía total que sí puede ser aprovechable como trabajo útil. Por este motivo es dicha magnitud, y no la entalpía ni la entropía, el factor determinante de la espontaneidad de una reacción química, ya que representa la energía efectivamente disponible en procesos realizados a presión y temperatura constante. Así, en función del signo de la variación de energía libre de Gibbs, tenemos tres posibilidades:

$\Delta G > 0$, positivo: Reacción no espontánea

$\Delta G = 0$, Sistema en equilibrio

$\Delta G < 0$, negativo: Reacción espontánea

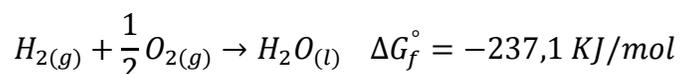
Teniendo en cuenta la expresión matemática considerada, podemos establecer el signo de la variación de energía libre de Gibbs de forma cualitativa conociendo los signos de la variación de entalpía y de la variación de entropía, ΔH y ΔS . Así, tendremos cuatro posibilidades distintas:

ENTALPÍA	ENTROPÍA	ENERGÍA LIBRE Y ESPONTANEIDAD
$\Delta H < 0$ Reacción exotérmica	$\Delta S > 0$ Aumento desorden	$\Delta G < 0$ Siempre espontánea
$\Delta H < 0$ Reacción exotérmica	$\Delta S < 0$ Disminución desorden	Depende Si $ T\Delta S < \Delta H$ Espontánea Si $ T\Delta S > \Delta H$ No espontánea
$\Delta H > 0$ Reacción endotérmica	$\Delta S > 0$ Aumento desorden	Depende Si $ T\Delta S < \Delta H$ No espontánea Si $ T\Delta S > \Delta H$ Espontánea
$\Delta H > 0$ Reacción endotérmica	$\Delta S < 0$ Disminución desorden	$\Delta G > 0$ Siempre no espontánea

31.- Energías libres de Gibbs de formación y de reacción

Ya hemos visto la definición de energía libre, “G”, que es la máxima energía aprovechable por una reacción química para realizar un trabajo. Asimismo, hemos visto también la relación que guarda la variación de dicha energía libre con la variación de entalpía (ΔH) y la variación de entropía (ΔS) de una reacción química. En este nuevo apartado vamos a ver dos tipos concretos de energías libres de Gibbs, que son la energía libre de Gibbs de formación y la de reacción.

De forma análoga a la entalpía de formación, ΔH_f° , la entalpía libre o energía libre estándar de formación de un compuesto, representada como ΔG_f° , corresponde a la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos en estado fundamental. Por ejemplo:



Del mismo modo que ocurre con la entalpía, la energía libre de formación para los elementos puros en estado estándar es cero, por ejemplo:

$$\Delta G_{f(H_{2(g)})}^\circ = 0 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \quad \Delta G_{f(\text{grafito})}^\circ = 0 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

A continuación vemos una tabla con las energías libres de formación de diversos compuestos:

Tabla: Energías libres estándar de formación. (Fuente: Quimitube.com)

Formula	Nombre del Compuesto	ΔG_f°
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Agua líquida	-237,1
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Agua vapor	-228,6
$\text{HF}_{(g)}$	Fluoruro de hidrógeno	-270,7
$\text{HCl}_{(g)}$	Cloruro de hidrógeno	-95,3
$\text{HI}_{(g)}$	Yoduro de hidrógeno	1,7
$\text{CO}_{(g)}$	Monóxido de carbono	-137,2
$\text{CO}_{2(g)}$	Dióxido de carbono	-394,4
$\text{NH}_{3(g)}$	Amoníaco	-16,5
$\text{NO}_{(g)}$	Monóxido de nitrógeno	86,6
$\text{CH}_{4(g)}$	Metano	-50,8
$\text{C}_2\text{H}_{6(g)}$	Etano	-32,9
$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	Etileno (Eteno)	68,4
$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	Etino (Acetileno)	209,9
$\text{C}_3\text{H}_8(g)$	Propano	-24,4
$\text{C}_4\text{H}_{10(g)}$	n-Butano	-16,6
$\text{C}_6\text{H}_{14(l)}$	n-Hexano	35,0
$\text{C}_6\text{H}_6(l)$	Benceno	124,4
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	Metanol	-166,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	Etanol	-174,8
$\text{Br}_{2(l)}$	Bromo líquido	0,0
$\text{Br}_{2(g)}$	Bromo vapor	3,1
$\text{NaCl}_{(s)}$	Cloruro sódico	-384,1
$\text{CaO}_{(s)}$	Cal viva	-604
$\text{CaCO}_{3(s)}$	Carbonato de calcio	-1128,8
$\text{C}_{(grafito)}$	Carbono grafito	0,0
$\text{C}_{(diamante)}$	Carbono diamante	2,9
$\text{I}_{2(s)}$	Yodo sólido	0,0
$\text{I}_{2(g)}$	Yodo vapor	19,3
$\text{O}_{2(g)}$	Oxígeno	0,0
$\text{O}_{3(g)}$	Ozono	142,7
$\text{SO}_{2(g)}$	Dióxido de azufre	-300,0
$\text{SO}_{3(g)}$	Trióxido de azufre	-370,0
$\text{NO}_{2(g)}$	Dióxido de nitrógeno	51,3
$\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$	Peróxido de hidrógeno	-120,4
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	Cloruro de amonio	-202,7

Fuente: WWW.Quimitube.com

Las unidades de la energía libre de formación son KJ/mol. Los valores se pueden relacionar con la estabilidad de cada compuesto. Cuando menor (más negativo) es el valor de ΔG_f° , más estable será dicho compuesto. Si observamos los valores de energías libres de Gibbs de formación estándar (25°C y 1 atm) de la tabla, el

compuesto más estable de estos será el carbonato de calcio (-1128,8 KJ/mol) y el más inestable el Acetileno (209,9 KJ/mol).

Estos valores de energía libre de cada compuesto se pueden emplear para calcular la variación de energía libre de cualquier reacción química, de forma análoga a lo que ocurre con las entalpías de formación. Recordemos la formula:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_P \cdot \Delta H_{f,P}^\circ - \sum n_R \cdot \Delta H_{f,R}^\circ$$

n_P = coeficiente estequiométrico de los productos en la reacción ajustada

n_R = coeficiente estequiométrico de los reactivos en la reacción ajustada

$\Delta H_{f,P}^\circ$ = entalpías de formación de los productos

$\Delta H_{f,R}^\circ$ = entalpías de formación de los reactivos

Así, para el caso de la energía libre, si tenemos la reacción genérica:



Tendremos:

Energía libre de formación de los reactivos: $a \cdot \Delta G_f^\circ (A) + b \cdot \Delta G_f^\circ (B)$

Energía libre de formación de los productos: $c \cdot \Delta G_f^\circ (C) + d \cdot \Delta G_f^\circ (D)$

ΔG_r° = Energía libre formación de los productos – Energía libre de formación de los reactivos

$$\Delta G_r^\circ = c \cdot \Delta G_f^\circ (C) + d \cdot \Delta G_f^\circ (D) - a \cdot \Delta G_f^\circ (A) - b \cdot \Delta G_f^\circ (B)$$

Finalmente, y de forma análoga a la entalpía:

$$\Delta G_r^\circ = \sum n_P \cdot \Delta G_{f(P)}^\circ - \sum n_R \cdot \Delta G_{f(R)}^\circ$$

ΔG_r° : variación de energía libre de reacción

n_P y n_R : coeficientes estequiométricos de productos y reactivos respectivamente.

$\Delta G_{f(P)}^\circ$ y $\Delta G_{f(R)}^\circ$: energías libres de Gibbs de productos y reactivos respectivamente.

Esta fórmula la aplicaremos en los ejercicios resueltos para el cálculo de la energía libre de Gibbs de diversas reacciones químicas.

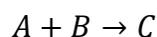
32.- Cómo predecir la espontaneidad de una reacción química con la variación de energía libre

Hemos visto que el criterio de espontaneidad y no espontaneidad de una reacción química a partir de ΔG es el siguiente:

$\Delta G > 0$	No espontánea
$\Delta G = 0$	Equilibrio
$\Delta G < 0$	Espontánea

Por tanto, conociendo el valor de ΔG , o simplemente su signo, podemos determinar si la reacción dada es o no espontánea. Ahora bien, ¿cómo podemos llegar al valor de ΔG_r° ? Pues tenemos diferentes opciones, y usaremos una u otra en función de los datos de los que dispongamos.

- Con la fórmula que relaciona H y S ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)
 - De forma cualitativa: solo se determina el signo de ΔG disponiendo de los signos de ΔH y ΔS



$$\Delta G < 0 \text{ Espontánea} \begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$$

- De forma cuantitativa: calcular directamente ΔG si disponemos de ΔH , ΔS y T, por ejemplo: si T = 325 °C, $\Delta H = -238,5$ kJ/mol $\Delta S = \pm 230,1$ J/K·mol (hay que pasar los J a KJ)

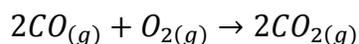
$$\Delta G = \Delta H - TS$$

$$\Delta G = -238,5 + (325 + 273,15) \times 0,2301$$

$$\Delta G = -100,8 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \text{ Reacción espontánea}$$

- Con la expresión de productos-reactivos, es decir, a partir de las energías libres de formación:

$$\Delta G_r^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_{f(P)}^\circ - \sum n_R \cdot \Delta G_{f(R)}^\circ$$



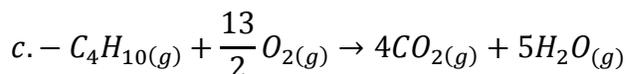
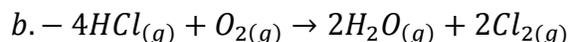
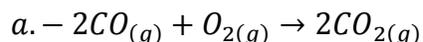
$$\Delta G_r^\circ = 2\Delta G_{f(CO_2)}^\circ - 2\Delta G_{f(CO)}^\circ - 1 \cdot \Delta G_{f(O_2)}^\circ =$$

$$2 \times (-394,36) - 2 \times (-137,17) = -514,38 \text{ KJ (para 2 moles de } CO_2)$$

Espontánea a 25 °C y 1 atm

Tal como ocurre con la Entalpía, el cálculo de esta fórmula es para ΔG_r tal y como está ajustado y no por mol

37.- Calcular la ΔG_r de las reacciones siguientes, a partir de las Energías libres de formación que se indican en la Tabla de la página 79. Deducir también, en base al resultado, si las reacciones serán espontáneas o no espontáneas:



Datos: (KJ/mol)

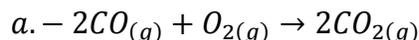
$$C_4H_{10(g)} = -16,7$$

$$CO_{2(g)} = -394,4$$

$$CO_{(g)} = -137,2$$

$$HCl_{(g)} = -95,3$$

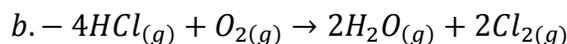
$$H_2O_{(g)} = -228,6$$



$$\Delta G_r^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_{f,P}^\circ - \sum n_R \cdot \Delta G_{f,R}^\circ$$

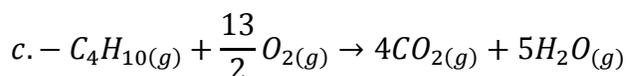
$$\Delta G_r^\circ = 2 \times (-394,4) - 2 \times (-137,2) = -514,4 \text{ KJ/mol}$$

La reacción es espontánea



$$\Delta G_r^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_{f,P}^\circ - \sum n_R \cdot \Delta G_{f,R}^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = 2 \times (-228,6) - 4 \times (-95,3) = -76,0 \text{ KJ } \textit{Espontánea}$$



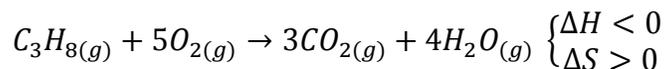
$$\Delta G_r^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_{f,P}^\circ - \sum n_R \cdot \Delta G_{f,R}^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = 5 \times (-228,6) + 4 \times (-394,4) - 1 \times (-16,7) = -2703,9 \text{ KJ } \textit{Espontánea}$$

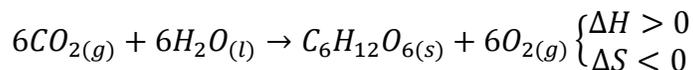
La más favorable de las tres es la que tiene el mayor valor absoluto, en este caso (c).

38.- Dado el signo de la variación de entalpía, ΔH , y de la variación de entropía, ΔS , para las reacciones siguientes, determinar cualitativamente si serán espontáneas o no espontáneas y a qué temperatura.

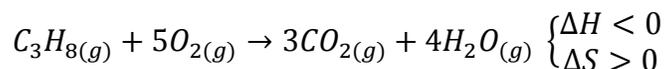
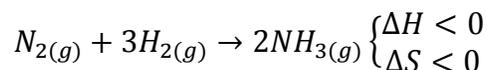
a) Reacción de combustión del propano:



b) Reacción de fotosíntesis: formación de glucosa y oxígeno a partir de dióxido de carbono, agua y energía luminosa:

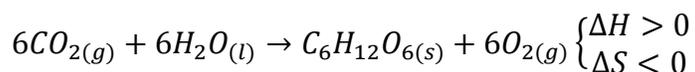


c) Reacción de formación de amoníaco gaseoso a partir de nitrógeno e hidrógeno:



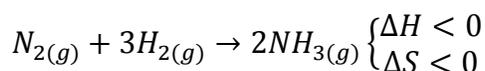
$\Delta H < 0$, espontánea (favorable); $\Delta S > 0$, espontánea (aumenta desorden)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; $\Delta G = (-) + (-)$; $\Delta G < 0 \rightarrow$ Siempre espontánea



$\Delta H > 0$, no-espontánea (desfavorable); $\Delta S < 0$, no-espontánea (menos desorden)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; $\Delta G = (+) - (+)$; $\Delta G > 0 \rightarrow$ Siempre no-espontánea



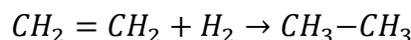
$\Delta H < 0$, espontánea (favorable); $\Delta S < 0$, no-espontánea (menos desorden, desfavorable)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; $\Delta G = (-) - (+)$; depende de cuál factor tenga mayor peso:

$|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ (espontánea a baja temperatura)

$|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$ (no - espontánea a temperatura alta)

39.- Para la reacción entre el eteno y el hidrógeno para dar etano, determinar la espontaneidad o no espontaneidad de la reacción a temperaturas de 500 °C, 859,2 °C y 1500 °C, sabiendo que la variación de entalpía de la reacción es de -137 kJ/mol y la variación de entropía de la reacción -121 J/mol °K. Suponer que los valores de entalpía y entropía se mantienen constantes con la temperatura.



¿Cuál de las tres temperaturas será más adecuada para la reacción de obtención de etano?

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r$$

a.- A 500 °C:

$$\Delta G_r^\circ = \left(-137 \frac{KJ}{mol}\right) - (500 + 273)x \left(-\frac{121 \times 10^{-3}KJ}{mol \cdot ^\circ K}\right) = -43,47KJ/mol$$

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ Espontánea

b.-

$$\Delta G_r^\circ = \left(-137 \frac{KJ}{mol}\right) - (859,2 + 273)x \left(-\frac{121 \times 10^{-3}KJ}{mol \cdot ^\circ K}\right) = 0,00 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \text{En equilibrio}$$

C.-

$$\Delta G_r^\circ = \left(-137 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}\right) - (1500 + 273) \times \left(-\frac{121 \times 10^{-3} \text{KJ}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}\right) = 77,5 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G > 0 \Rightarrow \text{no - espontánea}$$

40.- Para la reacción $A + B \rightarrow C$, la variación de entalpía tiene un valor de 150 kJ/mol y la variación de entropía un valor de 200 J/°K mol. Determinar si la reacción será espontánea a 100°C y cuál es la temperatura de equilibrio.

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

$$\Delta G > 0 \text{ no espontánea}$$

$$\Delta G = 0 \text{ Equilibrio}$$

$$\Delta G < 0 \text{ Espontánea}$$

$$a) \Delta G_r = 150 - (373 \times 200 \times 10^{-3}) = 75,4 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \text{ no - espontánea}$$

$$b) 0,0 = 150 - T \times 0,2 \Rightarrow T \times 0,2 = 150 \Rightarrow T = \frac{150}{0,2} = 750^\circ\text{K} \text{ equilibrio}$$

41.- La reacción $A + B \rightarrow C$ es espontánea a 700°C y no espontánea a 100°C. ¿Qué signo tendrán la variación de entropía y la variación de entalpía de dicha reacción?

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

$$T_1 = 700^\circ\text{C}; \quad \Delta G < 0; \quad \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ a } 700^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 100^\circ\text{C}; \quad \Delta G > 0; \quad \Delta H - T\Delta S > 0$$

$$\Delta H - 373 \times \Delta S > 0$$

En T_1 : variación de entropía positiva, $\Delta S > 0$; en T_2 : variación de entalpía positiva, $\Delta H > 0$.

$$\Delta S > 0; \quad \Delta H > 0$$

Ejercicios Propuestos:

1.- Un sistema realiza un trabajo de 150 J sobre el entorno y absorbe 80 J de calor. Halla la variación de energía interna del sistema. **Sol: -70 J**

2.- Calcula la variación de energía interna de un sistema que cede 24 J en forma de calor y realiza sobre el entorno un trabajo de 60 J. **Sol: -84 J**

3.- Un sistema absorbe una cantidad de calor de 500 calorías y a continuación realiza un trabajo de 3 KJ. ¿Cuánto ha variado su energía interna? **Sol: - 908 J**

4.- Calcular:

a) La variación de energía interna de un gas que cede 45 J de calor y sobre el que se realiza un trabajo de 32 J.

b) El calor que intercambia un sistema con el entorno cuando dicho sistema realiza un trabajo de 62 J y su energía interna aumenta en 84 J. **Sol: -13 J; 146 J**

5.- La combustión del acetileno ($C_2H_2(g)$) produce dióxido de carbono y agua.

a) Escriba la ecuación química correspondiente al proceso.

b) Calcule el calor molar de combustión del acetileno y el calor producido al quemar 1,00 kg de acetileno.

Datos: $\Delta H_f^\circ(C_2H_2(g)) = 223,75 \text{ KJ/mol}$;

$\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) = -393,5 \text{ KJ/mol}$;

$\Delta H_f^\circ(H_2O(g)) = -241,8 \text{ KkJ/mol}$

Sol: $\Delta H_f^\circ(C_2H_2(g)) = -1253 \text{ kJ/mol } C_2H_2$; $Q = 4,8 \times 10^7 \text{ J/Kg } C_2H_2$

6.- La entalpía de formación del tolueno gas (C_7H_8) es de 49,95 kJ/mol y las entalpías de formación del $CO_2(g)$ y del $H_2O(l)$ son, respectivamente, -393,14 y -285,56 KJ/mol.

a) Calcule la entalpía de combustión del tolueno, gas.

b) ¿Cuántos KJ se desprenden en la combustión completa de 23 g de tolueno?

Sol: a) $\Delta H_c^\circ = -3944,17 \text{ KJ/mol}$ b) $Q = -985 \text{ KJ}$

7.- (a) Calcule el calor de formación del acetileno ($\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$) a partir de los calores de formación del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y del $\text{CO}_2(\text{g})$ y del calor de combustión del $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$

(b) ¿Qué volumen de dióxido de carbono medido a 30°C y presión atmosférica (1atm) se generará en la combustión de 200 g de acetileno?

Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,8 \text{ KJ/mol}$;

$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,31 \text{ KJ/mol}$;

$\Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = -1300 \text{ kJ/mol}$.

$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} / ^\circ\text{K} \cdot \text{mol}$.

Sol.: a) $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 227,2 \text{ KJ/mol}$; b) $V = 382,1 \text{ lt CO}_2$

8.- La entalpía de combustión del propano (gas) es $-526,3 \text{ Kcal}$. Las ΔH° de formación del dióxido de carbono (gas) y del agua (líquida) son respectivamente $-94,03$ y $-68,30 \text{ Kcal/mol}$. Calcular:

a) La entalpía de formación del propano.

b) Los kilogramos de carbón que, serán necesarios quemar (con un rendimiento del 80 %), para producir la misma cantidad de energía que la obtenida en la combustión de 1 kg de propano.

Dato: La entalpía de combustión del carbón es de 5 Kcal/g

Sol.: a) $\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -29,0 \text{ Kcal/mol C}_3\text{H}_8$; b) 3 Kg carbón

9.- El ácido Etanóico (líquido) (ácido acético) se forma al reaccionar carbono (sólido), hidrógeno molecular (gas) y oxígeno molecular (gas). Los calores de combustión del ácido etanóico (l); hidrógeno (g) y carbono (s) son respectivamente $870,7$; $285,8$ y $393,13 \text{ kJ/mol}$.

a) Escribir adecuadamente las ecuaciones químicas de los distintos procesos de combustión y la correspondiente a la formación del ácido etanóico.

- b) Calcular el calor de formación, a presión constante, de dicho ácido etanóico.
- c) ¿Cuántas kilocalorías se desprenden en la formación de 1 kg de ácido etanóico?

Dato: 1 J = 0,24 cal.

Sol.: b) $\Delta H_f^\circ = -487,2 \text{ KJ/mol}$; b) $Q = 1,95 \times 10^3 \text{ cal}$.

10.- La gasolina puede ser considerada como una mezcla de octanos ($\text{C}_8 \text{H}_{18}$). Sabiendo que los calores de formación de: $\text{H}_2\text{O}_{(g)} = -242 \text{ KJ/mol}$; $\text{CO}_2_{(g)} = -394 \text{ KJ/mol}$ y $\text{C}_8\text{H}_{18(l)} = -250 \text{ KJ/mol}$,

- a) Escriba la ecuación (ajustada) de combustión de la gasolina (los productos son $\text{CO}_2_{(g)}$ y $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) y calcule el calor de reacción ΔH (en KJ).
- b) Calcule la energía (en KJ) liberada en la combustión de 5 litros de gasolina (densidad = 800 kg/m^3).
- c) ¿Qué volumen de gas carbónico medido a 30°C y presión atmosférica se generará en tal combustión?

Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot^\circ\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Sol.: a) $\Delta H^\circ = -5,08 \times 10^3 \text{ KJ/mol}$; b) $Q = 178,2 \times 10^3 \text{ J}$; c) $V = 6,97 \times 10^3 \text{ l}$

11.- Las entalpías de formación a 25°C del metanol (líquido), dióxido de carbono (gas) y agua (líquida) son, respectivamente, $-239,1$; $-393,5$ e $-285,8 \text{ KJ/mol}$.

- a) Escribe la ecuación de combustión del metanol.
- b) Calcula ΔH° del proceso de combustión.
- c) Calcula ΔU del mismo proceso a 25°C .

Datos: $R = 8,31 \text{ J}\cdot^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Sol.: b) $\Delta H_c^\circ = -726,0 \text{ KJ/mol}$; c) $\Delta U = -724,8 \text{ KJ/mol}$

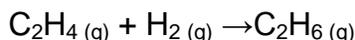
12.- Conociendo los siguientes datos: Entalpía de combustión del etano (g): $\Delta H_c^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = -1559 \text{ KJ/mol}$ de hidrocarburo; entalpía de combustión del eteno (g): $\Delta H_c^\circ (\text{C}_2\text{H}_4) = -1410,9 \text{ KJ/mol}$ de hidrocarburo; entalpía de formación del agua (l):

$\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -285,8 \text{ KJ/mol}$ y entalpía de formación del dióxido de carbono(g):

$\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393,5 \text{ KJ/mol}$.

a) Calcula la entalpía de formación del etano (g) y del eteno (g).

b) Calcula la variación de entalpía en condiciones estándar, en el proceso:



c) Si la variación de entropía en este proceso es $\Delta S^\circ = -110,6 \text{ J/}^\circ\text{K}$, ¿el proceso será espontáneo en condiciones estándar? Razona la respuesta.

Sol.: a) $\Delta H_f^\circ(C_2H_6) = -85,4 \text{ KJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(C_2H_4) = 52,3 \text{ KJ/mol}$;

b) $\Delta H_r^\circ = -137,7 \text{ KJ/mol}$; c) Sí

13.- En la reacción: $4Ag(s) + O_2(g) \rightarrow 2Ag_2O(s)$, la variación de entalpía y la variación de entropía a 25°C y 1 atm valen $-61,1 \text{ KJ}$ y $-132,1 \text{ J/}^\circ\text{K}$ respectivamente. Suponiendo que estos valores son independientes de la temperatura, determinar, previo cálculo:

a) El sentido en que es espontánea la reacción en esas condiciones.

b) El sentido en que es espontánea la reacción a 500°C .

c) La temperatura a la que se alcanza el equilibrio químico.

Sol.: a) \rightarrow ; b) \leftarrow ; c) $T_e = 190^\circ\text{C}$

14.- Para una reacción química entre gases, ¿qué relación existe entre el calor de reacción a volumen constante y la variación de entalpía en la reacción? ¿pueden ser iguales? Razónelo.

Sol: a) $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$;

b) Pueden ser iguales si no hay variación en el número de moles.

15.- De acuerdo con la ecuación que relaciona la variación de energía libre con la variación de entalpía y la variación de entropía, razonar:

a.- Cuando un proceso químico es espontáneo.

b.- Cuando un proceso químico es no espontáneo.

c.- Cuando está en equilibrio.

16.- Razone bajo qué condiciones podrían ser espontáneos los procesos cuyas variaciones correspondientes a sus términos entálpicos y entrópicos son los siguientes:

a) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$

b) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$

c) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$

d) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$

Sol.: a) T altas; b) T bajas; c) Siempre; d) Nunca

SOLUCIÓN A LOS EJERCICIOS:

1.- $W = -150 \text{ J}$; $Q = 80 \text{ J}$; $\Delta U = -150 \text{ J} + 80 \text{ J} = 70 \text{ J}$

2.- $\Delta U = -60 \text{ J} + (-24 \text{ J}) = -84 \text{ J}$

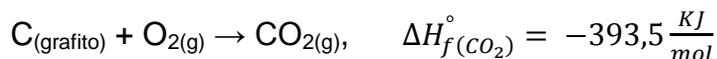
3.- $Q = 500 \text{ cal} \times \frac{4,184 \text{ Joule}}{\text{cal}} = 2092 \text{ Joule}$; $\Delta U = 2092 \text{ J} - 3000 \text{ J} = -908 \text{ J}$

4.- a) $\Delta U = 32 \text{ J} - 45 \text{ J} = -13 \text{ Joule}$

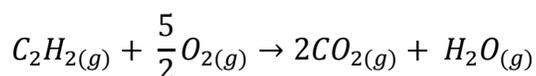
b) $Q = -62 \text{ J} - 84 \text{ J} = -146 \text{ J}$

5.- DATOS:

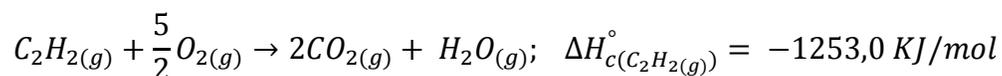
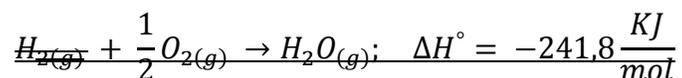
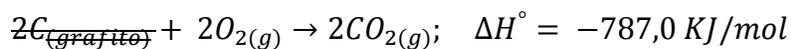
PM $C_2H_2 = 26,04 \text{ g/mol}$



Combustión del acetileno:



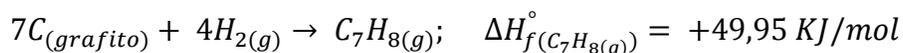
Aplicando la Ley de Hess:



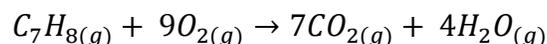
$$Q = 1,0 \text{ Kg } C_2H_2 \times \frac{1000 \text{ g}}{\text{Kg}} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_2}{26,04 \text{ g}} \times \left(\frac{-1253 \text{ KJ}}{\text{mol}} \right) = -4,812 \times 10^4 \text{ KJ}$$

6.- DATOS:

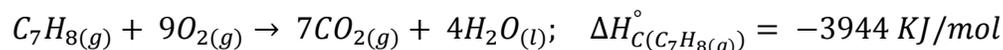
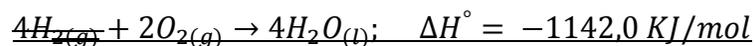
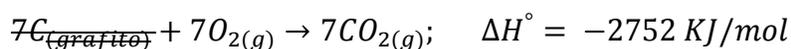
PM $C_7H_8 = 92,1 \text{ g/mol}$



Ecuación de combustión del Tolueno:



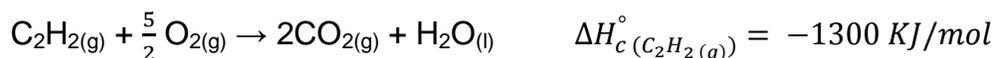
a.- Aplicando la Ley de Hess:



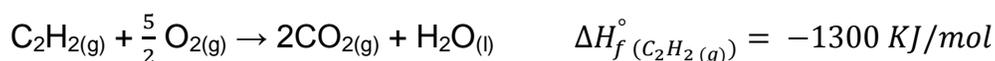
b.-

$$Q = 23 \text{ g } C_7H_8 \times \frac{1 \text{ mol } C_7H_8}{92,1 \text{ g}} \times \left(-3944 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) = 984,9 \text{ KJ}$$

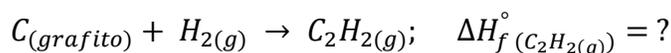
7.- a.)



Combustión del acetileno:



Aplicando la Ley de Hess:



Conocemos el valor de $\Delta H_c^\circ(C_2H_2(g))$ pero no su calor estándar de formación, luego:

$$\Delta H_c^\circ(C_2H_2(g)) = 2\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + 1\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) - \left(1\Delta H_f^\circ(C_2H_2(g)) + \frac{5}{2} \Delta H_f^\circ(O_2(g))\right) =$$

$$-1300 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = 2x \left(-393,5 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-285,8 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}\right) - \Delta H_f^\circ(C_2H_2(g))$$

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_2(g)) = +227,2 \text{ KJ/mol}$$

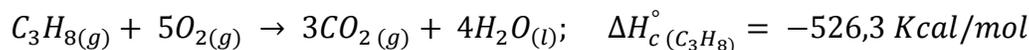
b.) De la estequiometria de la reacción sabemos que se obtienen dos moles de dióxido de carbono por mol de acetileno, luego:

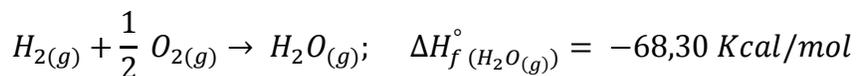
$$200 \text{ g } C_2H_2 \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_2}{26 \text{ g/mol}} \times \frac{2 \text{ moles } CO_2}{\text{mol } C_2H_2} = 15,38 \text{ moles } CO_2$$

$$P \times V = n \times R \times T \Rightarrow V = \frac{n \times R \times T}{P}$$

$$V = \frac{15,38 \text{ moles} \times 0,082 \frac{\text{lt} \times \text{at}}{^\circ\text{K} \times \text{mol}} \times (273 + 30) ^\circ\text{K}}{1 \text{ atm}} = 382,1 \text{ lt } CO_2$$

8.- DATOS:





Entalpía de combustión del carbón: $Q = -5000 \text{ Kcal/g carbón}$

Rendimiento de la combustión: 80 %

Masa de propano que se quema: 1000 Kg

a.- Aplicando la Ley de Hess:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ (C_3H_8) &= 3 \times \Delta H_f^\circ (CO_2) + 4 \times \Delta H_f^\circ (H_2O) - 1 \times \Delta H_f^\circ (C_3H_8) \\ -526,3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} &= 3 \times \left(-94,03 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right) + 4 \times \left(-68,30 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right) - \Delta H_f^\circ (C_3H_8) \\ \Delta H_f^\circ (C_3H_8) &= -28,99 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

b.- Energía producida por Kg de propano:

$$Q_1 = 1000 \text{ g } C_3H_8 \times \frac{1 \text{ mol } C_3H_8}{44,10 \text{ g}} \times \frac{(-526,3 \text{ Kcal})}{\text{mol } C_3H_8} = -1,193 \times 10^4 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg}}$$

La energía producida por 1 Kg de carbón con un rendimiento del 80 % será:

$$Q_2 = 1000 \text{ g } \times \frac{(-5000 \text{ cal})}{\text{g}} \times 0,80 = 4000 \times 10^3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg carbón}}$$

La masa de carbón necesaria será:

$$m_c = 1,0 \text{ Kg propano} \times \frac{1,193 \times 10^4 \text{ Kcal}}{1,0 \text{ Kg de propano}} \times \frac{1,0 \text{ Kg carbón}}{4000 \times 10^3 \text{ Kcal}} = 2,985 \text{ Kg carbón}$$

Si se tuvieran en cuenta las cifras significativas de los datos para este apartado, (5 kcal/g), el resultado sólo tendría una cifra significativa y sería: 3 kg de carbón.

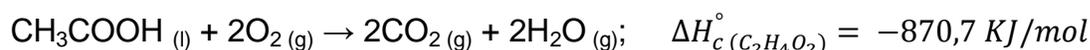
También se podría haber usado el valor de $\Delta H_f^\circ (CO_2)$ ya que equivale a la entalpía de combustión del grafito. En ese caso el resultado hubiese sido: $m_c = 1,91 \text{ kg grafito}$. La diferencia entre ambos resultados se debe a que el carbón (que no especifica si es hulla, antracita, etc.) contiene un porcentaje considerable de impurezas.

9.- DATOS

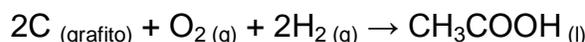


$$\text{Masa de ácido etanóico:} \quad m_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2} = 1,0 \text{ Kg}$$

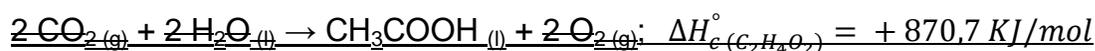
a.- Ecuaciones de combustión:



b.- Ecuación de formación del ácido etanóico:



(Aplicando la Ley de Hess):



c.-

$$Q = 1,0 \text{ Kg} \times \frac{1000,0 \text{ g}}{1,0 \text{ Kg}} \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{60,0 \text{ g}} \times \frac{(-487,2 \times 10^3 \text{ J})}{\text{mol}} \times \frac{0,24 \text{ cal}}{\text{Joul}}$$

$$= 1,95 \times 10^3 \text{ cal}$$

10.- DATOS:



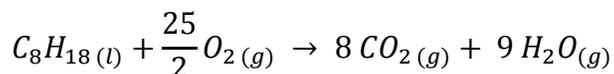
Densidad de la gasolina (octano C_8H_{18}) $\rho = 800 \text{ kg/m}^3$

Volumen de gasolina $V_G = 5,00 \text{ dm}^3 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

Temperatura del gas $T = 30 \text{ }^\circ\text{C} = 303 \text{ }^\circ\text{K}$

Presión $P = 1,00 \text{ atm}$

a.- Ecuación de combustión:



Aplicando la Ley de Hess:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ(C_8H_{18}) &= 8 \times \left(-394 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) + 9 \times \left(-242 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) - \left(1 \times \left(-250 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) \right) \\ &= -5,08 \times 10^3 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

$$\text{b.- } Q = 5,0 \text{ lt} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ lt}} \times \frac{800 \text{ Kg}}{\text{m}^3} \times \frac{1000 \text{ g}}{\text{Kg}} \times \frac{\text{mol } C_8H_{18}}{114 \text{ g}} = 35,09 \text{ moles } C_8H_{18}$$

$$Q = 35,09 \text{ moles} \times \left(-5,08 \times 10^3 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) = -178,2 \times 10^3 \text{ KJ}$$

c.- La estequiometria de la reacción indica que se generan 8 moles de CO_2 por mol de gasolina:

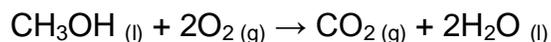
$$35,09 \text{ moles de } C_8H_{18} \times \frac{8 \text{ moles } CO_2}{\text{mol } C_8H_{18}} = 280,7 \text{ moles } CO_2$$

$$V = \frac{n \times R \times T}{P} = \frac{280,7 \text{ moles} \times 0,082 \frac{\text{lt} \times \text{at}}{\text{K mol}} \times 303 \text{ }^\circ\text{K}}{1 \text{ atm}} = 6,975 \times 10^3 \text{ lt}$$

11.- DATOS:



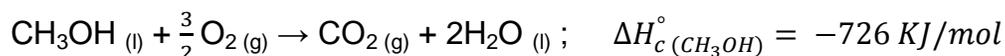
a.- La ecuación de combustión es:



b.- Aplicando la Ley de Hess:

$$\begin{aligned}\Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) &= 2 \times \left(-285,8 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}\right) + 1 \times \left(-393,5 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}\right) - 1 \times \left(-239,1 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}\right) \\ &= -726 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

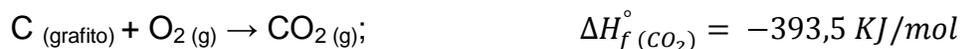
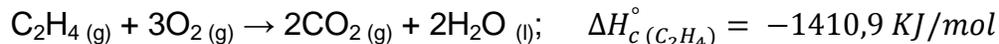
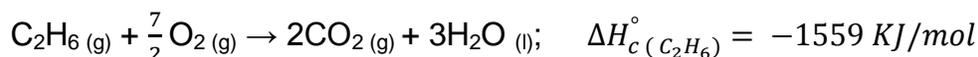
La ecuación termoquímica queda así:



c.- La variación de energía interna:

$$\begin{aligned}\Delta U^\circ &= \Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta n \times R \times T \\ \Delta U^\circ &= \left(-726 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}\right) - \left(1 - \frac{3}{2} \text{ moles}\right) \times 8,31 \times 10^{-3} \frac{\text{KJ}}{^\circ\text{K} \times \text{mol}} \times 298,2 \text{ }^\circ\text{K} \\ &= -724,8 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

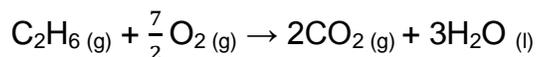
12.- DATOS:



Variación de entropía del proceso de hidrogenación: $\Delta S^\circ = -110,6 \text{ J/}^\circ\text{K}$

Temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ }^\circ\text{K}$

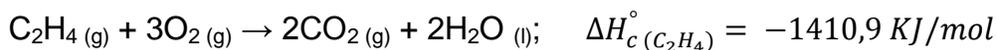
a.- Combustión del Etano:



Aplicando la Ley de Hess:

$$\begin{aligned}\Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) &= 2 \times \left(-393,5 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}\right) + 3 \times \left(-285,8 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}\right) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) \Rightarrow \\ \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) &= -787 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} - 857,4 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} + 1559 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = -85,4 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

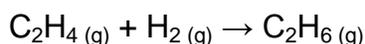
Combustión del eteno:



$$-1410,9 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = 2 \times \left(-393,5 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) + 2 \times \left(-285,8 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_4) \Rightarrow$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_4) = 52,3 \text{ KJ/mol}$$

b.- Para el proceso:



$$\Delta H_r^\circ = -85,4 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} - 52,3 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = -137,70 \text{ KJ/mol}$$

c.- La espontaneidad del proceso viene dada por el signo de la energía libre de Gibbs ΔG . Si $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo. En condiciones estándar (T = 25 °C, P = 1 atm.)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -137,7 \text{ KJ} - 298 \text{ °K} \times \left(-110,6 \times 10^{-3} \frac{\text{KJ}}{\text{°K}} \right) = -104,7 \text{ KJ}$$

Como $\Delta G^\circ < 0$, el proceso es espontáneo en condiciones estándar.

13.- DATOS:

Variación de entalpía estándar de la reacción: $\Delta H^\circ = -61,1 \text{ KJ} = -61,1 \times 10^3 \text{ J}$

Variación de entropía estándar de la reacción: $\Delta S^\circ = -132,1 \text{ J} \cdot \text{°K}^{-1}$

Temperatura estándar: T = 25 °C = 298 °K

Temperatura del apartado b T' = 500 °C = 773 °K

a.- Para la reacción: $4\text{Ag} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{Ag}_2\text{O} (\text{s})$

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

$$\Delta G^\circ = (-61,1 \text{ KJ}) - 298 \text{ °K} \times \left(-132,1 \times \frac{10^{-3} \text{ KJ}}{\text{°K}} \right) = -21,73 \text{ KJ}$$

La reacción es espontánea de izquierda a derecha porque $\Delta G^\circ < 0$

b.- Variación de energía libre a 500 °C (773 °K):

$$\Delta G^\circ = (-61,1 \text{ KJ}) - 773 \text{ }^\circ\text{K} \times \left(-132,1 \times \frac{10^{-3} \text{ KJ}}{^\circ\text{K}} \right) = 41,01 \text{ KJ}$$

La reacción no es espontánea en el sentido escrito pues ΔG° es mayor que cero. Será espontánea en sentido inverso.

c.- Cuando se alcanza el equilibrio, $\Delta G^\circ = 0$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_e \times \Delta S \Rightarrow 0 = \Delta H^\circ - T_e \times \Delta S \Rightarrow T_e = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S}$$

$$T_e = \frac{-61,1 \times 10^3 \text{ J}}{-132,1 \frac{\text{J}}{^\circ\text{K}}} = 462,5 \text{ }^\circ\text{K} = 189,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

14.- Solución:

El calor de reacción a volumen constante Q_V es igual a la variación de energía interna de la reacción ΔU , ya que, según el primer principio: $\Delta U = Q + W$; donde W es el trabajo, pero si el volumen no varía ($\Delta V = 0$), no hay trabajo: $W = -P_{\text{ext.}} \Delta V = 0$

La entalpía es una función de estado definida por: $H = U + P \cdot V$

La variación de entalpía, en una reacción química, será:

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} = (U + P \cdot V)_{\text{final}} - (U + P \cdot V)_{\text{inicial}} = \Delta U + \Delta(P \cdot V)$$

Para un gas (suponiendo comportamiento ideal): $P \cdot V = n R T$

Para una reacción entre gases a temperatura constante, $\Delta(P \cdot V) = \Delta n R T$

La relación pedida es:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

Pueden ser iguales si no hay variación en el número de moles de gas, como en

$2\text{HI}_{(g)} \rightarrow \text{I}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$; en la que hay la misma cantidad de gas en los productos que en los reactivos.

15.- Solución:

La espontaneidad de un proceso viene dada por el signo de la entalpía libre (energía libre de Gibbs) ΔG . El proceso es espontáneo si $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ siendo ΔH la variación de entalpía del proceso, ΔS su variación de entropía y T la temperatura.

Será espontánea:

a.1.- Para un proceso exotérmico $\Delta H < 0$;

Para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,

Si $\Delta S < 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (-) - T(-)$. Para que $\Delta G < 0$, $|\Delta H| > T|\Delta S|$

Será espontáneo para temperaturas $T < \Delta H / \Delta S$ (temperaturas bajas).

Si $\Delta S > 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (-) - T(+)$. $\Delta G < 0$.

Será espontáneo a cualquier temperatura

a.2.- Para un proceso exotérmico $\Delta H > 0$;

Para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,

Si $\Delta S < 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (+) - T(-) > 0$ Nunca será espontáneo.

Si $\Delta S > 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (+) - T(+)$ Para que $\Delta G < 0$, $\Delta H < T\Delta S$

Será espontáneo para temperaturas $T > \Delta H / \Delta S$ (temperaturas altas).

(b) Será no espontánea en los casos opuestos a los del apartado anterior.

(c) Se encontrará en equilibrio cuando $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H = T\Delta S$.

Para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, $T = \Delta H / \Delta S$.

Para un proceso exotérmico $\Delta H < 0$, sólo es posible si $\Delta S < 0$

Para un proceso endotérmico $\Delta H > 0$, sólo es posible si $\Delta S > 0$

Resumiendo:

ΔH	ΔS	Espontánea	No espontánea	Equilibrio
< 0 (exotérmica)	>0	Siempre	Nunca	Nunca
< 0 (exotérmica)	< 0	$T < \Delta H/\Delta S$	$T > \Delta H/\Delta S$	$T = \Delta H/\Delta S$
> 0 (endotérmica)	> 0	$T > \Delta H/\Delta S$	$T < \Delta H/\Delta S$	$T = \Delta H/\Delta S$
> 0 (endotérmica)	> 0	Nunca	Siempre	Nunca

Bibliografía

.- [www. Quimitube.com](http://www.Quimitube.com). [Conceptos teóricos esenciales de termodinámica química ...](#)

.- [es.wikipedia.org/wiki/ **Termodinámica química**](http://es.wikipedia.org/wiki/Termodinámica_química)

.- [termodinámica química i - Alonso Formula](#)

www.alonsoformula.com/inorganica/_private/Quimica2bach04cast.pdf

.- [Termodinámica química 124 Estequiometría de las ...](#)

www.lfp.uba.ar/es/.../notastermodinamica/13Reacciones.

.- [Termodinámica química 124 Estequiometría de las ...](#)

www.lfp.uba.ar/es/.../notastermodinamica/13Reacciones.

.- [Química Física - Universidad de Córdoba](#)

www.uco.es/dptos/quimica-fisica/quimica-fisica/

.- <http://www.quimicayalgomas.com/category/quimica-general/termoquimica-y-termodinamica/>

.- <http://www.quimicayalgomas.com/category/quimica-general/termoquimica-y-termodinamica/>

.- http://ocw.upc.edu/sites/default/files/materials/15012743/cap_11_termo-def-3662.pdf

.- http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosPDF/Ej_01_sol.pdf

http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosPDF/Ej_01_sol.pdf

.- www.fisicaeingenieria.es. Luis Muñoz Mato: 9 Problemas de termoquímica totalmente solucionados con cálculos y procedimiento