

4

TERMOQUÍMICA



1 ENERGÍA

La energía es una propiedad que se asocia a los sistemas materiales y que utilizan los científicos para describir o explicar muchos procesos. Es una propiedad que no debemos confundir con el sistema mismo. La energía no es algo material, como lo puede ser el carbón o cualquier otro combustible.

La energía es una propiedad de los cuerpos o sistemas que se relaciona con su capacidad para producir cambios en otros cuerpos o sistemas o en ellos mismos.

Para entender el significado de esa magnitud debemos entender cuáles son sus propiedades: la posibilidad de **conversión o transformación** cambiando la forma en la que se presenta, la **conservación** de la cantidad total de energía sea cual sea el proceso que ocurra, la **degradación** o pérdida de utilidad de la energía y la **transferencia** de energía de un sistema a otro.

Formas de energía

La capacidad que tenga un sistema para provocar cambios puede estar relacionado con diferentes propiedades del sistema. En ese sentido se distinguen distintas formas de energía, según la propiedad a la que esté asociada. Las formas de energía que se tendrán en cuenta son:

Energía cinética: Es la que tienen los cuerpos por estar en movimiento.

Energía potencial (gravitatoria): Es la que tienen los cuerpos según su posición (con respecto a la Tierra).

Energía interna: Es la que tienen los cuerpos en función de las sustancias que lo forman, de la cantidad que hay de cada una, así como de la temperatura y estado de agregación en la que se encuentran. Tradicionalmente se ha diferenciado entre energía térmica y energía química, de forma que se puede escribir:

$$E_{\text{interna}} = E_{\text{térmica}} + E_{\text{química}}$$

Podemos considerar que la energía térmica es la suma de las energías cinéticas de cada una de las moléculas, tanto de traslación como de vibración o de rotación de esas moléculas. También contribuiría a esa energía térmica, la energía potencial eléctrica relacionada con la fuerza de atracción entre las moléculas. Mientras que una sustancia no sufra ningún cambio químico, los cambios de energía interna se refieren a cambios en lo que llamamos energía térmica.

Por otro lado, la energía química está relacionada con los enlaces entre los átomos que forman las moléculas. Sus cambios ocurren fundamentalmente cuando hay cambios químicos, es decir, cuando se rompen esos enlaces entre los átomos y se forman nuevas moléculas.

El **poder calorífico** está relacionado con la energía química de los combustibles. Es la energía que proporciona la unidad de masa del combustible cuando se quema. La reacción de combustión de un combustible, por ejemplo de la gasolina, va acompañada de una disminución de la energía química de los productos respecto a la de los reactivos. Esa diferencia de energía se manifiesta normalmente por un aumento de la energía térmica, es decir, por un aumento de la temperatura de los productos respecto a la de los reactivos.

En todas las formas de energía lo que se conoce sin ambigüedad son variaciones de energía. Cuando se hacen cálculos de E_{cin} y E_{pg} se obtienen valores aparentemente absolutos, pero que en realidad son relativos a determinados sistemas de referencia. En el caso de la energía interna, se acostumbra siempre a calcular variaciones.

Unidades de energía

La unidad de energía en el Sistema Internacional es el **julio** cuyo símbolo es J.

Otras unidades son:

La **caloría**, cuyo símbolo es cal, que equivale a 4,18 julios.

El kilovatiohora, cuyo símbolo es kWh, que equivale a 3 600 000 J.

1.1 Transferencias de energía: calor y trabajo

Cuando aumenta o disminuye la energía de un sistema, se dice que ha existido una **transferencia de energía** entre el sistema y el medio exterior. A la cantidad de energía transferida entre dos sistemas se le llama **calor**, Q , o **trabajo**, W , según sea debida a una diferencia de temperatura entre ambos sistemas o a que un sistema ejerce una fuerza sobre el otro desplazándolo.

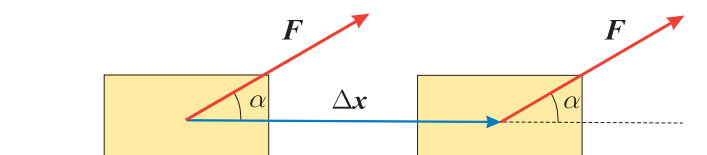
El calor y el trabajo no son dos formas de energía, sino dos mecanismos de transferencia de energía de un sistema a otro. El calor y el trabajo son energías en tránsito.

Trabajo

El trabajo es una magnitud que permite calcular las transferencias de energía entre dos sistemas y las transformaciones de un tipo de energía en otro dentro de un mismo sistema cuando hay fuerzas que se desplazan.

Para calcular el **trabajo** realizado por una fuerza se multiplica el valor de la fuerza por el desplazamiento de su punto de aplicación y por el coseno del ángulo que forman las direcciones de la fuerza y el desplazamiento.

$$\Delta E = W = F \Delta x \cos \alpha$$



La unidad de trabajo en el SI es el **julio**. Es lógico que se utilice la misma unidad que para la energía, puesto que el trabajo mide variaciones de energía.

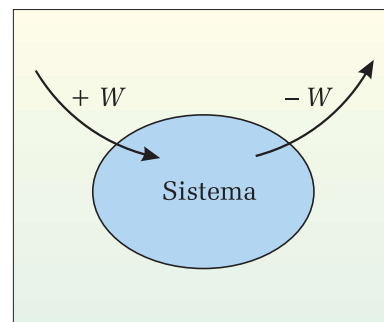
Una fuerza perpendicular al desplazamiento no realiza trabajo. Es decir, si:

$$\alpha = 90^\circ; \quad \cos 90^\circ = 0; \quad W = F \Delta x 0 = 0$$

El trabajo realizado desde el exterior sobre un sistema mide la variación de energía de ese sistema. Si el sistema tiene más energía al final de un proceso que la que tenía al principio, ese proceso habrá supuesto que el sistema gane energía; diremos que el trabajo realizado sobre el sistema es positivo. Por el contrario, si el resultado de un proceso es

que el sistema tiene al final menos energía que al principio, el sistema ha perdido energía; diremos que el trabajo realizado sobre el sistema es negativo.

Trabajo exterior positivo : aumenta la energía del sistema
Trabajo exterior negativo: disminuye la energía del sistema



Trabajo de expansión-compresión

En termoquímica es muy importante el trabajo de expansión-compresión asociado a los cambios de volumen, ΔV , que sufre un sistema sometido a una presión, p .

El trabajo realizado para comprimir el gas es:

$$W = F \Delta x \cos \alpha$$

Como F y Δx tienen la misma dirección ($\alpha = 0^\circ$; $\cos 0^\circ = 1$), el trabajo realizado es:

$$W = F \Delta x$$

La fuerza, F , se puede calcular conocida la presión, p , a la que está sometido el gas, y la sección del cilindro.

$$p = F / S; F = p S$$

La disminución de volumen del gas en el cilindro, se puede calcular como:

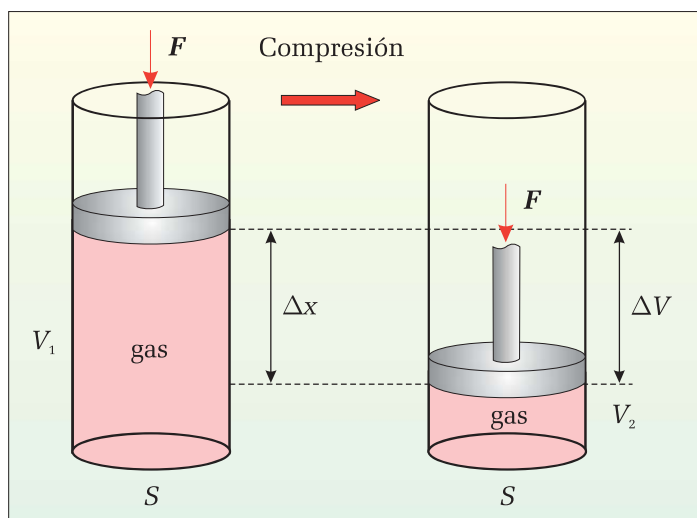
$$\Delta V = S \Delta x; \text{ por lo que: } \Delta x = \Delta V / S$$

Sustituyendo en la expresión del trabajo:

$$W = F \Delta x = p S \Delta V / S = p \Delta V$$

Para comprimir el gas hay que realizar un trabajo sobre el sistema, que según el criterio de signos adoptado, es positivo. Como ΔV es una cantidad negativa, puesto que en la compresión, el volumen final del gas es menor que el inicial. Para que haya coherencia de signos tendremos que poner un signo menos en el segundo miembro:

$$W = - p \Delta V$$



Calor

Es la energía transferida entre dos cuerpos cuando entre ellos hay una diferencia de temperatura.

El calor siempre se transfiere desde el cuerpo que tiene mayor temperatura al cuerpo que tiene menor temperatura, y esta transferencia se mantiene hasta que se alcanza el equilibrio térmico, es decir, hasta que las temperaturas de los dos cuerpos se igualan. Seguiremos el mismo **criterio de signos** que con el trabajo: si el sistema gana energía, el calor tendrá signo positivo; si pierde energía, será negativo.

Unidades de trabajo y de calor

El trabajo y el calor son dos formas de transferencia de energía. Sus unidades son las de la energía. En el Sistema Internacional: **julio (J)**.

Otra unidad que no pertenece al SI y se usa para medir el calor, el trabajo o la energía es la **caloría (cal)**.

Relación entre las dos unidades:

$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

1.2 Efectos del calor

Los efectos del calor pueden ser de tipo químico y de tipo físico.

- **Efectos de tipo químico.** Los cambios químicos que produce el calor son debidos a que el aumento de energía del sistema (cuando se transfiere energía a un cuerpo) puede producir que se rompan enlaces entre átomos de la sustancia, dando lugar a transformaciones de unas sustancias en otras.

- **Efectos de tipo físico.** Son dos, la variación de temperatura y el cambio de estado de agregación del sistema.

1. Variación de temperatura del sistema

La relación que hay entre el calor o energía ganada o perdida por el sistema y su variación de temperatura es:

$$Q = m \cdot Ce \cdot \Delta t$$

Siendo:

Q = calor o energía ganada o perdida por el sistema (cal)

m = masa del sistema (g)

Ce = calor específico (cal/g °C)

$\Delta t = t_f - t_i$ = incremento de temperatura (°C)

El calor específico es una propiedad característica de cada sustancia y representa la energía necesaria para cambiar en un grado centígrado la temperatura de un gramo de dicha sustancia.

2. Cambio de estado de agregación

Cuando un sistema gana o pierde energía puede cambiar su estado de agregación (estado físico) sin que varíe su temperatura mientras dura el cambio de estado. Entonces la energía ganada o perdida se invierte íntegramente en cambiar de estado al sistema.

$$Q = m \cdot C_L$$

Siendo:

Q = calor o energía ganada o perdida por el sistema (cal)

m = masa del sistema (g)

C_L = calor latente de cambio de estado (cal/g)

El calor latente de cambio de estado es una propiedad característica de cada sustancia. Representa la energía necesaria para producir el cambio de estado de un gramo de esa sustancia, cuando está a la temperatura del cambio de estado.

2

FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA

La Termodinámica es una parte de la Física que estudia el calor, el trabajo, la energía y los cambios que provocan en los estados de los sistemas.

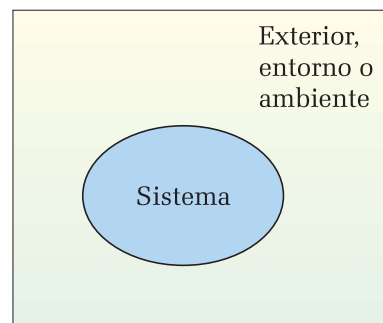
Sistema

Es una parte de universo separada del resto por unas paredes reales o imaginarias.

Clasificación de los sistemas

Atendiendo al tipo de interacción entre el sistema y su entorno, los sistemas se clasifican en:

- **Sistema abierto**, aquel que puede intercambiar materia y energía con el exterior.
- **Sistema cerrado**, aquel que puede intercambiar energía, pero no materia con el exterior.
- **Sistema aislado**, aquel que no permite intercambiar materia ni energía con el exterior.



Estado de un sistema

Para describir cómo es y cómo se comporta un sistema, se utilizan los valores de sus propiedades físicas y químicas más relevantes, que definen el estado del sistema.

En el caso de sistemas termodinámicos estas propiedades tienen que ser macroscópicas, y se les suele denominar **variables** termodinámicas.

Desde un punto de vista macroscópico, las variables termodinámicas se denominan:

- **Extensivas**, cuando su valor depende de la cantidad total de materia que tiene el sistema. Por ejemplo la masa, el volumen, la cantidad de sustancia, la energía interna, la entropía, etc.
- **Intensivas**, cuando su valor es independiente de la cantidad de materia del sistema. Ejemplo, la concentración, la densidad, la temperatura, etc.

Estas variables termodinámicas se consideran variables de estado cuando son capaces de describir el estado del sistema en cada momento. Así, para un sistema formado por un gas ideal, las variables de estado serán cuatro, la presión (p), el volumen (V), la cantidad de sustancia (n) y la temperatura absoluta, (T), ya que conociendo éstas se puede expresar de forma precisa el estado del sistema, a partir de la ecuación: $pV = nRT$.

Algunas variables termodinámicas se denominan **funciones de estado**, porque su valor depende exclusivamente del estado del sistema en cada momento, y son independientes de los procesos intermedios que haya podido experimentar éste hasta alcanzar su situación actual. En otras palabras, cuando cambia el estado de un sistema, la magnitud del cambio de cualquier función de estado depende sólo del estado inicial y final del sistema y no de cómo se efectuó dicho cambio.

Son funciones de estado el volumen, la presión, la energía interna, la entalpía, la entropía, etc.

2.1 Primer principio de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica es, en esencia, el principio de conservación de la energía aplicado a cualquier proceso termodinámico, ya que controla los intercambios energéticos que tienen lugar entre un sistema y su entorno.

Cualquier sistema está formado por partículas que, por encontrarse en movimiento y estar sometidas a fuerzas de interacción, poseen energía cinética y potencial.

Se llama energía **interna**, U , de un sistema a la energía total (cinética + potencial) de todas las partículas que lo constituyen.

El **valor absoluto** de la energía interna de un sistema **no puede conocerse**, pero pueden determinarse sus variaciones, ΔU , que es lo que interesa, en función del calor, Q , y del trabajo, W , intercambiados con el entorno durante un proceso.

En función de la energía interna, el **primer principio de la termodinámica** puede enunciarse en la forma:

La variación de la energía interna de un sistema es igual a la suma del calor desprendido o absorbido por dicho sistema, Q , y el trabajo realizado por o sobre el sistema, W .

Su expresión matemática es:

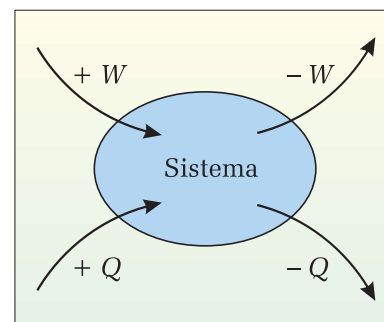
$$\Delta U = Q + W$$

Según esta expresión, la energía interna de un sistema **aumenta**, $\Delta U > 0$, si absorbe calor, $+Q$, o si se hace un trabajo contra él, $+W$ (por ejemplo, una compresión). En cambio, **disminuye**, $\Delta U < 0$, si pierde calor, $-Q$, o si efectúa un trabajo contra el entorno, $-W$ (por ejemplo, una expansión). En este último caso, los signos de Q y de W son, como vemos, negativos.

La energía interna es una función de estado.

Por tanto, podemos decir que:

La variación de la energía interna sólo depende de los estados inicial y final del sistema, y no del camino seguido durante la transformación.



A.1*.- Calentamos el gas de un cilindro metálico vertical dotado de un pistón de 3 kN de peso y el pistón se desplaza 20 cm. Considerando que el calor absorbido por el gas ha sido 40 J, calcula la variación de energía interna del gas.

- A.2*.-** a) ¿Qué significado físico tiene la energía interna de un sistema?
b) ¿Qué significa que la energía interna es una función de estado?
c) ¿Se puede determinar la energía interna de un sistema?

En las reacciones en las que intervienen gases, se suele realizar un trabajo mecánico de expansión (signo negativo) o de contracción (signo positivo), normalmente a la presión atmosférica, p , constante. En este caso: $W = -p\Delta V$ (el signo menos se debe a que W y ΔV tienen siempre signos contrarios), con lo que la expresión del primer principio queda en la forma:

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

3

APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO

El Primer Principio de la Termodinámica es de gran utilidad para estudiar los intercambios de energía en los procesos químicos. Una reacción química se puede realizar de dos formas principalmente:

1. Proceso a volumen constante

Cuando una reacción transcurre en un recipiente cerrado no varía el volumen del sistema durante el proceso químico y, por lo tanto, no habrá trabajo de expansión y tampoco trabajo de compresión.

Aplicando el Primer Principio: $\Delta U = Q + W$, como, $W = -p\Delta V$, se puede expresar también de la forma:

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

Si, tal como hemos dicho: $V = \text{cte} \Rightarrow \Delta V = 0$, entonces:

$$\Delta U = Q_v - p \cdot 0 = Q_v$$

$$\Delta U = Q_v$$

En estos casos, el calor que se absorbe o se desprende, y que habitualmente se simboliza como Q_v (calor a volumen constante), equivale íntegramente a la variación de la energía interna que se produce en dicha reacción.

- Cuando $Q_v > 0$, **proceso endotérmico**, el sistema ha recibido calor del entorno y por tanto la energía interna del sistema ha aumentado; es decir, el contenido energético de los productos es mayor que el de los reactivos.

- Cuando $Q_v < 0$, **proceso exotérmico**, el sistema cede calor al entorno a costa de su propia energía y por tanto la energía interna del sistema disminuye. Eso significa que el contenido energético de los productos es menor que el contenido energético de los reactivos.

2. Proceso a presión constante

Lo más habitual es que los procesos físicos y químicos se realicen en recipientes abiertos y a presión atmosférica, que podemos considerar constante. En estos casos, para un sistema que puede cambiar de volumen, tendremos:

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

donde Q_p es el calor a presión constante.

3.1 Entalpía

Para expresar la transferencia de calor que tiene lugar entre el sistema y el entorno en procesos a presión constante, se suele utilizar una nueva magnitud, que se denomina **entalpía**, representada con la letra H . La entalpía es una función de estado, sólo depende del estado en el que se encuentre el sistema. Se mide en julios y su valor viene dado por:

$$H = U + pV$$

Como:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1$$

Si: $p = \text{cte} \Rightarrow p_1 = p_2$

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

y por tanto:

$$Q_p = \Delta H$$

El calor intercambiado a presión constante es igual a la variación de entalpía del sistema, que sólo depende del estado inicial y final del sistema y no del camino seguido, ya que la entalpía es una función de estado.

Además, si: $Q_p = \Delta U + p\Delta V$

y $Q_p = \Delta H$

entonces: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

De la misma manera que en los procesos que transcurren a volumen constante el Primer Principio de la Termodinámica mide la variación en la energía interna del sistema, cuando la reacción se realiza a presión constante, el Primer Principio medirá la variación de entalpía del sistema. Es decir:

· En los **procesos endotérmicos**: $Q_p > 0 \Rightarrow H_p > H_r \Rightarrow \Delta H > 0$

· En los **procesos exotérmicos**: $Q_p < 0 \Rightarrow H_p < H_r \Rightarrow \Delta H < 0$

donde:

H_r = entalpía de los reactivos; H_p = entalpía de los productos

3.2 Entalpía de reacción

Se denomina entalpía de reacción a la variación de entalpía que tiene lugar cuando se produce una reacción a presión constante y equivale al calor que desprende o absorbe el sistema cuando tiene lugar esa reacción.

La variación de entalpía en una reacción química viene dada por:

$$\Delta H_r = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}$$

Ecuaciones termoquímicas

Una ecuación termoquímica es una ecuación química ajustada en la que se dan expresamente, y a la derecha de ella, los parámetros termodinámicos correspondientes; casi siempre la variación de entalpía.

Por ejemplo:



En las ecuaciones termoquímicas se utilizan, salvo indicación en contra, **condiciones estándar**. Entre otras, son las siguientes:

· La presión estándar es 1 bar (que equivale a 10^5 Pa) y que, aproximadamente, coincide con 1 atm. Si se trata de una mezcla de gases, la presión parcial de cada gas tiene que ser la estándar.

· Cada sustancia pura, reactivo o producto, se encuentra en el estado físico de agregación en el que es más estable. Si se trata de sólidos, se especifica la variedad alotrópica más estable en esas condiciones.

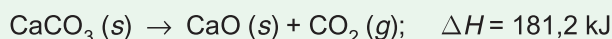
· Para sustancias disueltas, el estado estándar se refiere a la concentración 1 molar.

· No hay una temperatura estándar, pero normalmente los datos se tabulan a la temperatura de 25 °C (298,15 K).

Cuando los datos termodinámicos se refieren a procesos estándar, se indica con un superíndice «°», de forma que ΔH°_r significa entalpía estándar de reacción.

EJEMPLO 1

Dada la siguiente ecuación:



Calcula el calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer 1 kg de carbonato de calcio.

La masa molar del carbonato de calcio es: $M = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ g/mol}$. la cantidad de sustancia que vamos a descomponer es:

$$n = 1000 / 100 = 10 \text{ mol de unidades fórmula de CaCO}_3$$

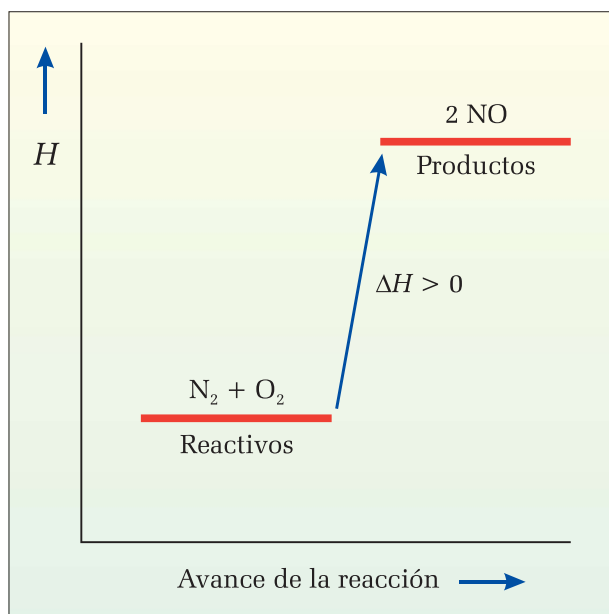
Segun la ecuación, para descomponer 1 mol de carbonato se precisa suministrar 181,2 kJ, luego para descomponer 10 mol se necesitan:

$$\frac{1 \text{ mol}}{181,2 \text{ kJ}} = \frac{10 \text{ mol}}{x}; \quad x = 1812 \text{ kJ}$$

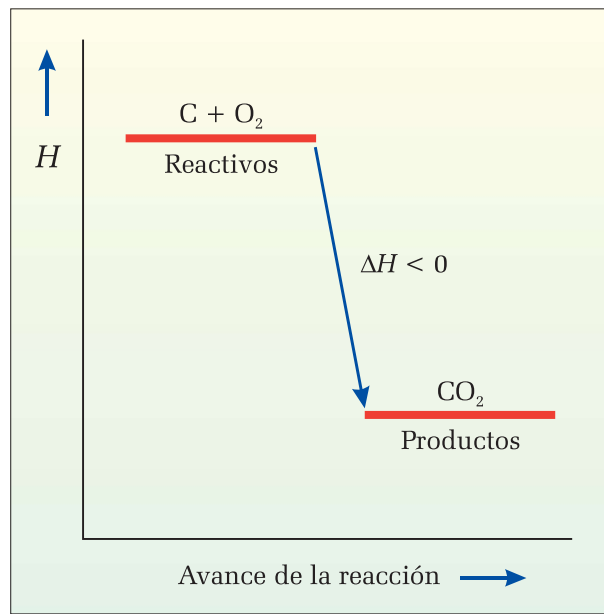
Diagramas entálpicos

Un diagrama de entalpía o diagrama entálpico es una representación gráfica esquemática del cambio de entalpía de un proceso. En el eje vertical se representa la entalpía creciente, y en el eje horizontal, el avance de la reacción.

Como no es posible conocer valores absolutos de la entalpía, el origen de coordenadas no está determinado. Lo importante de estos diagramas es que permiten visualizar tanto la posición energética de productos y reactivos como la diferencia de entalpía entre dos estados.



Proceso endotérmico



Proceso exotérmico

Una reacción es endotérmica cuando la entalpía de los productos es mayor que la entalpía de los reactivos:

$$H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}} \Rightarrow \Delta H_r > 0 \text{ (positiva)}$$

Una reacción es exotérmica cuando la entalpía de los productos es menor que la entalpía de los reactivos:

$$H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}} \Rightarrow \Delta H_r < 0 \text{ (negativa)}$$

• **En reacciones entre sustancias condensadas (sólidos y líquidos)** la entalpía de reacción coincide con la variación de la energía interna de ésta, ya que ΔV suele ser tan pequeña, que puede despreciarse, con lo que, de la ecuación:

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

se deduce que:

$$\Delta H = \Delta U$$

• **En las reacciones en las que intervienen gases** puede suponerse un comportamiento ideal y aplicar la ecuación de estado $pV = nRT$. Ahora, a presión y temperatura constantes:

$$p\Delta V = \Delta nRT$$

donde Δn es la variación del número de moles de las sustancias gaseosas que intervienen en la reacción.

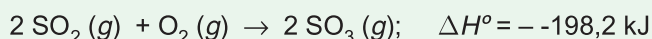
$\Delta n = n^\circ \text{ moles de productos gaseosos} - n^\circ \text{ de moles reactivos gaseosos}$

Sustituyendo, ahora, en la ecuación: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, tendremos:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

EJEMPLO 2

Calcula el cambio de energía interna que tiene lugar en la síntesis del trióxido de azufre a 1 atm y 25 °C, según la ecuación:



Todas las sustancias están en estado gaseoso, por lo que: $\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1 \text{ mol}$.

Según la expresión que relaciona ΔH y ΔU para una reacción en la que intervienen gases:

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta nRT$$

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

Por tanto:

$$\Delta U^\circ = -198,2 - (-1) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -195,7 \text{ kJ}$$

Hemos tomado el valor de $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ / (mol K)}$ para que las unidades sean homogéneas, ya que el valor de la entalpía está expresada en kJ.

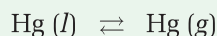
EJEMPLO 3*

La vaporización de 1 mol de mercurio, a 350 °C y presión constante de 1 atm, absorbe 270 J/g de Hg vaporizado. Calcular:

- El trabajo de expansión realizado, en kJ/mol a presión constante.
- La variación de energía interna experimentada, en kJ/mol.
- La variación de entalpía experimentada, en kJ/mol.

Datos: $A_r(\text{Hg}) = 201$; densidad del Hg líquido = 13,6 g/mL; 1 atm = 101300 Pa; $R = 8,31 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/(K}\cdot\text{mol)}$.

El proceso de vaporización se representa mediante la ecuación:



a) Al pasar de líquido a gas el sistema sufre una expansión (aumento de volumen), a presión constante. El trabajo de expansión será:

$$W = -p\Delta V = -p(V_g - V_l)$$

A partir de la ecuación de los gases perfectos, $pV = nRT$, obtendremos el volumen del gas y con la definición de densidad, el volumen del líquido, teniendo en cuenta que la masa de mercurio es la masa de 1 mol:

$$V_g = 1 \cdot 0,082 (350 + 273) / 1 = 51,1 \text{ L} = 5,11 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$V_l = m / d = 201 / 13,6 = 14,8 \text{ mL} = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

El trabajo de expansión para 1 mol será:

$$W = -p(V_g - V_l) = -101300 (5,11 \cdot 10^{-2} - 1,48 \cdot 10^{-5}) = -5175 \text{ J/mol} = -5,175 \text{ kJ/mol}.$$

El signo negativo indica que el sistema realiza un trabajo contra el exterior en el proceso de expansión. La presión se ha expresado en pascales y el volumen en metros cúbicos, para que todas las unidades estén en el SI.

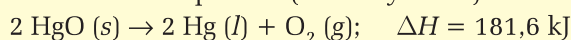
b) Aplicando el primer principio de la termodinámica y, teniendo en cuenta que nos piden la variación de energía interna para un mol, es decir, 201 g, tendremos:

$$\Delta U = Q + W = 270 \cdot 201 + (-5175) = 49095 \text{ J/mol} = 49,1 \text{ kJ/mol}$$

c) Como el proceso es a presión constante: $\Delta H = Q_p$, esto es: $\Delta H = 270 \cdot 201 = 54270 \text{ J/mol} = 54,27 \text{ kJ/mol}$.

El signo positivo nos indica que es un proceso endotérmico: ya sabemos que vaporizar un líquido requiere aportar energía al sistema desde el exterior.

A.3*.- Dada la ecuación química (a 25 °C y 1 atm):

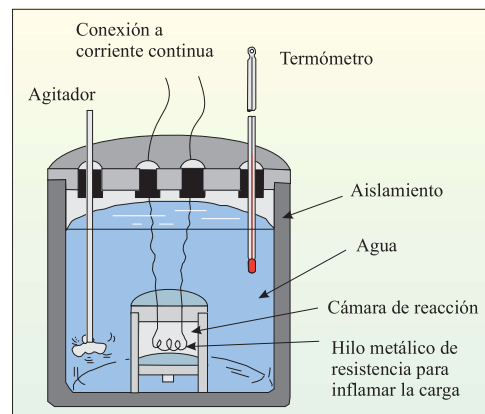


Calcula:

- La energía necesaria para descomponer 60,6 g de monóxido de mercurio.
- El volumen de oxígeno, medido a 25 °C y 1 atm, que se produce al calentar suficiente cantidad de HgO para absorber 418 kJ.

A.4.- La combustión de 1 g de benceno, $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)}$ en una bomba calorimétrica desprende 40 kJ, a 25 °C.

Calcula los valores de ΔU° y de ΔH° , para la reacción de combustión del benceno.

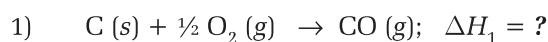


Bomba calorimétrica

3.3 Ley de Hess

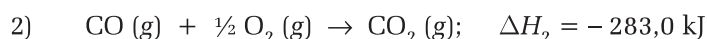
Como la entalpía es una función de estado, la variación de entalpía de una reacción, ΔH , depende sólo de las sustancias iniciales y finales, pero no de los pasos intermedios o camino de la reacción. Esto permite calcular las entalpías de muchas reacciones, que no pueden medirse directamente.

Así, por ejemplo, la reacción de combustión del carbono (grafito) a monóxido de carbono:



tiene gran interés; pero su entalpía de reacción, ΔH_r , no puede medirse directamente, por lo que se sigue otro camino.

Para la combustión del CO puede medirse su entalpía de reacción, ΔH_2 :



Asimismo, puede medirse el calor de combustión del carbono (grafito) a CO_2 :



Ahora bien, si nos fijamos un poco, veremos que la reacción 1) seguida de la 2) es lo mismo que la 3); es decir, que esta última es la suma de las dos primeras. Por tanto, debe cumplirse que:

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

$$\text{Así resulta: } \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ kJ}$$

Este es un ejemplo sencillo y particular de la llamada ley de Hess o de la aditividad de los calores de reacción, que puede enunciarse en la forma:

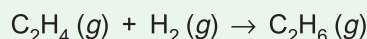
Cuando una reacción química puede expresarse como suma algebraica de otras, su calor de reacción es igual a la misma suma algebraica de los calores de las reacciones parciales.

Esta ley fue enunciada por el químico ruso G. H. Hess, en 1840, unos años antes de que se estableciese el primer principio de la termodinámica, con el que, en esencia, coincide. Esta anticipación es la causa de que conserve todavía su nombre primitivo.

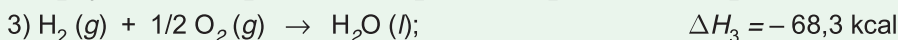
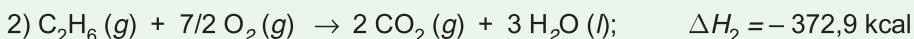
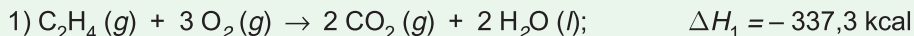
La ley de Hess es de gran utilidad práctica, ya que permite calcular el calor de cualquier reacción con tal de que pueda obtenerse como suma algebraica de dos o más reacciones cuyos valores son conocidos.

EJEMPLO 4

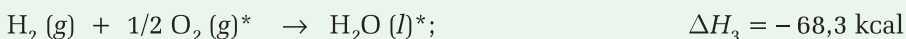
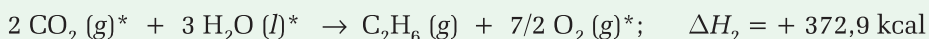
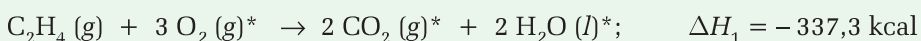
Calcular la entalpía de la reacción de hidrogenación del eteno a etano:



a partir de las entalpías de las reacciones de combustión siguientes:



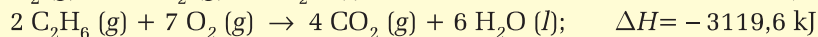
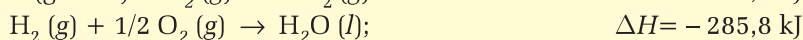
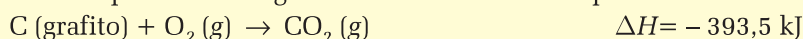
Para calcular la entalpía que nos piden, usando la ley de Hess, debemos escribir las ecuaciones que nos dan como datos, de forma que su suma produzca la ecuación problema. Para ello, podemos invertirlas y/o multiplicarlas por los coeficientes que consideremos necesarios. La suma de las entalpías de las reacciones así escritas nos dará el resultado que buscamos. En este caso, deberemos invertir la ecuación 2):



Podemos comprobar que al sumar las tres ecuaciones así escritas, eliminando las sustancias que estén en ambos lados (se han marcado con un asterisco), obtenemos la ecuación de la hidrogenación del eteno. La entalpía de la reacción 2, al invertirse, cambia de signo. La entalpía que buscamos será:

$$\Delta H = -337,3 + 372,9 - 68,3 = -32,7 \text{ kcal}$$

A.5*.- A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcula:

a) La entalpía de la reacción: $2 \text{C (grafito)} + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$.

b) La cantidad de calor, a presión constante, que se libera en la combustión de 100 g de etano.

3.4 Entalpías de formación

Lo mismo que ocurre con la energía interna, **no es posible determinar el valor absoluto de la entalpía de una sustancia**. Por ello se establece una escala arbitraria de valores de entalpías basada en asignar a la entalpía de formación de las sustancias simples, en su estado físico más estable (a 25 °C y 1 atm), el valor cero.

La entalpía **normal o estándar de formación**, ΔH_f° , se define como la entalpía de la reacción de formación de un mol de sustancia, en su estado normal o estándar (más estable), a partir de las sustancias simples correspondientes, también en sus estados normales.

Por ejemplo:

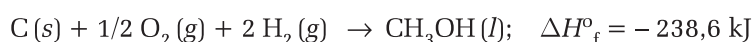


Sin embargo, si consideramos la reacción:



La entalpía de esta reacción no es la de formación del metanol, porque no se forma a partir de las sustancias simples necesarias: C (s), H₂ (g), O₂ (g).

La verdadera entalpía de formación será la de la reacción:



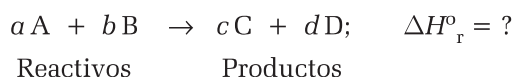
Por tanto, la entalpía de formación de una sustancia, ΔH_f° , será su entalpía con el criterio que hemos adoptado.

Una de las formas más convenientes de tabular los datos termoquímicos conocidos es mediante las entalpías normales de formación, como puede verse en la tabla de entalpías estándar de formación (tabla 1).

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)
H ₂ O (g)	-241,8	Metano CH ₄ (g)	-74,9
H ₂ O (l)	-285,8	Etano C ₂ H ₆ (g)	-84,7
HF (g)	-286,6	Eteno C ₂ H ₄ (g)	+52,3
HCl (g)	-92,3	Etino C ₂ H ₂ (g)	+226,8
NaCl (s)	-411,0	Propano C ₃ H ₈ (g)	-103,8
CaO (s)	-635,6	n-Butano C ₄ H ₁₀ (g)	-124,7
CaCO ₃ (s)	-1206,9	n-Hexano C ₆ H ₁₄ (l)	-167,2
CO (g)	-110,5	Benceno C ₆ H ₆ (l)	+49,0
CO ₂ (g)	-393,5	Metanol CH ₃ OH (l)	-238,6
NO (g)	+90,4	Etanol C ₂ H ₅ OH (l)	-277,6
NH ₃ (g)	-46,2	Ác. fórmico HCOOH (l)	-409,2
SO ₂ (g)	-296,1	Ác. acético CH ₃ COOH (l)	-487,0
SO ₃ (g)	-395,2	Cloroformo CHCl ₃ (l)	-131,8

Tabla 1. Entalpías estándar de formación de algunas sustancias a 25 °C

Por aplicación de la ley de Hess, las entalpías de formación permiten calcular fácilmente la entalpía de cualquier reacción química con tal de que se conozcan los valores de ΔH_f° de todas las sustancias que intervengan. En efecto, supongamos la reacción:



Donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos. Para esta reacción, $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ vendrá dado por:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = [c\Delta H^\circ_f(\text{C}) + d\Delta H^\circ_f(\text{D})] - [a\Delta H^\circ_f(\text{A}) + b\Delta H^\circ_f(\text{B})]$$

donde a, b, c y d están expresados en moles. La ecuación anterior puede generalizarse como sigue:

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

donde n_r y n_p representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, y Σ (sigma) significa «la suma de».

EJEMPLO 5

A efectos prácticos, se puede considerar la gasolina como octano (C_8H_{18}). La reacción de combustión de la gasolina es: $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 25/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Conociendo la entalpía de formación estándar del octano $\Delta H^\circ_f = -250 \text{ kJ/mol}$, calcula la entalpía de esta reacción tomando los datos necesarios de la tabla de entalpías estándar de formación.

Las entalpías de formación estándar de las sustancias que intervienen en la reacción son:

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -250 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

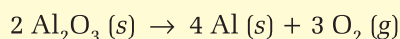
$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

La variación de entalpía estándar de la reacción valdrá:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{reacción}} &= 8 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 9 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_8\text{H}_{18}) \\ \Delta H^\circ_{\text{reacción}} &= 8(-393,5) + 9(-241,8) - (-250) = -5074,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

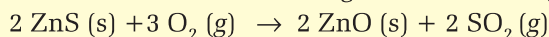
A.6*.- A 25 °C y 1 atm de presión, la variación de entalpía es 3351 kJ para la reacción:



Calcula: a) La entalpía de formación estándar del Al_2O_3 .

b) La variación de entalpía cuando se forman 10 g de Al_2O_3 , en las mismas condiciones de presión y temperatura.

A.7*.- El sulfuro de cinc al tratarlo con oxígeno reacciona según:



Si las entalpías de formación de las diferentes especies expresadas en kJ/mol son: $(\text{ZnS}) = -184,1$; $(\text{SO}_2) = -709$; $(\text{ZnO}) = -349,3$:

a) ¿Cuál será el calor, a presión constante de una atmósfera, que se desprenderá cuando reaccionen 17 g de sulfuro de cinc con exceso de oxígeno?

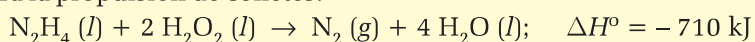
b) ¿Qué volumen de SO_2 , medido a 25 °C y 1 atm, se obtendrán?

A.8*.- a) Calcula la variación de entalpía cuando se obtiene benceno a partir de acetileno según la reacción: $3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$.

b) Calcula el calor producido, a presión constante, cuando se queman 100 g de acetileno gaseoso.

Toma los datos necesarios de la tabla 1.

A.9*.- La reacción de la hidracina (N_2H_4) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se utiliza para la propulsión de cohetes:



Las entalpías de formación de $\text{H}_2\text{O}_2(l)$ y de $\text{H}_2\text{O}(l)$ son, respectivamente, $-187,8 \text{ kJ/mol}$ y $-285,8 \text{ kJ/mol}$.

- Calcula la entalpía de formación de la hidracina.
- ¿Qué volumen de nitrógeno, medido a -10°C y 50 mmHg , se producirá cuando reaccionen 64 g de hidracina?

A.10*.- Analiza justificadamente la veracidad o falsedad de las siguientes proposiciones:

- En algunas reacciones, el calor de reacción a presión constante es igual a la variación de energía interna.
- la condensación es un proceso endotérmico.
- las entalpías de formación pueden ser positivas o negativas.

3.5 Entalpías de combustión

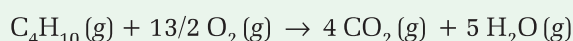
La característica más destacada de un combustible es su contenido energético, que viene determinado por su entalpía de combustión, $\Delta H_{\text{combustión}}$.

EJEMPLO 6*

En la combustión de butano (C_4H_{10}) se forman dióxido de carbono y agua (vapor). Las entalpías de formación del butano, agua (vapor) y dióxido de carbono son, respectivamente: $-28,81$; $-68,38$ y $-94,05 \text{ kcal/mol}$. Calcula:

- La entalpía de combustión del butano.
- El volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, que se consumirá en la combustión de 4 kg de butano.

a) La reacción de combustión del butano es:



Aplicamos la ecuación:

$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

Si sustituimos los valores dados, y dado que, por definición, $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$, resulta:

$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 5 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4(-94,05) + 5(-68,38) - (-28,81)$$

$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -688,29 \text{ kcal/mol}$$

b) La masa molar del butano es 58 g/mol , la cantidad de sustancia será:

$$n = m / M = 4 \cdot 10^3 / 58 = 69 \text{ mol de moléculas de butano}$$

De la ecuación química se deduce que 1 mol de C_4H_{10} consume $6,5 \text{ mol}$ de O_2 .

$$\frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{6,5 \text{ mol O}_2} = \frac{69 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{x}; \quad x = 448,5 \text{ mol de moléculas de O}_2$$

Puesto que, en condiciones normales, 1 mol de cualquier gas, supuesto ideal, ocupa un volumen de $22,4 \text{ L}$, tendremos:

$$\frac{1 \text{ mol O}_2}{22,4 \text{ L}} = \frac{448,5 \text{ mol O}_2}{V}; \quad V = 10 \cdot 10^3 \text{ L de O}_2$$

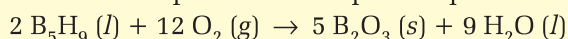
A.11.- Calcula la energía desprendida en la combustión, a presión constante, de 10 g de los siguientes combustibles (toma los datos necesarios de la tabla 1):

- Metano.
- Etanol.
- n-butano.

¿Cuál de los tres es mejor combustible a igualdad de masa? ¿Cuál será mejor combustible desde el punto de vista ambiental?

A.12.- ¿Qué calor se desprende al quemar 10 dm³ de acetileno, medidos a 25 °C y 1 atm?

A.13*.- La combustión del pentaborano líquido se produce según la reacción:



Calcula: a) la entalpía de combustión estándar del pentaborano.

b) El calor que se desprende, a presión constante, en la combustión de 1 g de pentaborano.

Datos: $\Delta H_f^\circ [\text{B}_5\text{H}_9 (l)] = 73,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{B}_2\text{O}_3 (s)] = -1263,6 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (l)] = -285,8 \text{ kJ/mol}$

3.6 Energías de enlace

Una reacción química consiste en un nuevo reagrupamiento de los átomos de los reactivos para formar los productos. Esto supone la ruptura de ciertos enlaces y la formación de otros nuevos. Si se conociesen las energías de estos enlaces, se podría calcular fácilmente la entalpía de reacción.

Se llama **energía de enlace** a la energía necesaria para romper un mol de dichos enlaces.

Como se suele trabajar a presión constante, se trata realmente de la **entalpía de enlace**. Así, por ejemplo, en el cloruro de hidrógeno, la entalpía del enlace hidrógeno-cloro es la variación de entalpía de la reacción:



de donde resulta que su valor será de 431 kJ/mol. Cuanto más **elevada** sea la energía de enlace, más fuerte y más **estable** será dicho enlace.

En la tabla 2 se dan las entalpías o energías de los enlaces más corrientes. Su valor es una media de los valores de esos enlaces en distintos compuestos.

A partir de las energías medias de enlace pueden calcularse aproximadamente las **entalpías de reacción entre sustancias gaseosas**. En efecto, teniendo en cuenta que para la ruptura de enlaces hay que suministrar energía, esto es, la absorbe el sistema (signo +), mientras que al formarse nuevos enlaces se desprende energía (signo -), se deduce que:

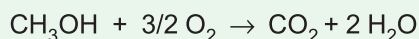
$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \Sigma(\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma(\text{energía de enlaces formados})$$

Enlace	Energía (kJ/mol)
H – H	436
C – H	415
N – H	390
O – H	464
C – C	347
C – N	285
C – O	352
N – N	159
C = C	610
C = N	615
C = O	736
N = N	418
O = O	498
C ≡ C	837
C ≡ N	891
N ≡ N	946

Tabla 2. Energías medias de enlace

EJEMPLO 7

Calcula la entalpía estándar de la reacción de combustión del metanol:



a partir de los datos necesarios de la tabla 2.

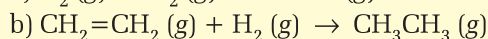
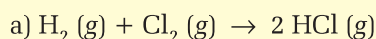
Enlaces que se rompen: tres C–H, un C–O y 3/2 de O=O. Enlaces que se forman: dos C=O y tres O–H.

Aplicando la expresión:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \Sigma(\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma(\text{energía de enlaces formados})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = (3 \cdot 415 + 352 + 3/2 \cdot 498) - (2 \cdot 736 + 3 \cdot 464) = -520 \text{ kJ}$$

A.14*.- Determina los valores de las entalpías de las siguientes reacciones:



Datos: Energías de enlace: (H–H) = 436,0; (Cl–Cl) = 242,7; (C–H) = 414,1; (C=C) = 620,1; (H–Cl) = 431,9; (C–C) = 347,1 (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

A.15.- a) Calcula la entalpía de enlace H–Br sabiendo que la entalpía de formación del HBr (g) es $-49,5 \text{ kJ/mol}$ y las de disociación del H_2 y el Br_2 son 436 y 193 kJ/mol , respectivamente.

b) ¿Qué energía habrá que comunicar para disociar 10 g de HBr?

4

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

A primera vista, puede parecer, como creyeron grandes científicos del siglo XIX, que sólo los procesos exotérmicos podrían realizarse espontáneamente. Sin embargo, **muchos procesos físicos endotérmicos ocurren espontáneamente en la vida ordinaria.**

Por ejemplo, la fusión del hielo, la evaporación de un líquido, la disolución de muchas sales en agua, etc.

Entonces, ΔH no puede servirnos por sí solo como una medida de la espontaneidad de un proceso.

Al estudiar los ejemplos mencionados y muchos casos más, se llega a la conclusión: el carácter exotérmico favorece la espontaneidad de un proceso, pero no la garantiza. Es posible, por ejemplo, que una reacción endotérmica sea espontánea, así como es posible que una reacción exotérmica no lo sea. En otras palabras, no se puede predecir si una reacción ocurrirá de manera espontánea si se consideran sólo los cambios de energía del sistema. Para hacer este tipo de predicciones es necesario buscar otra magnitud termodinámica: la entropía.

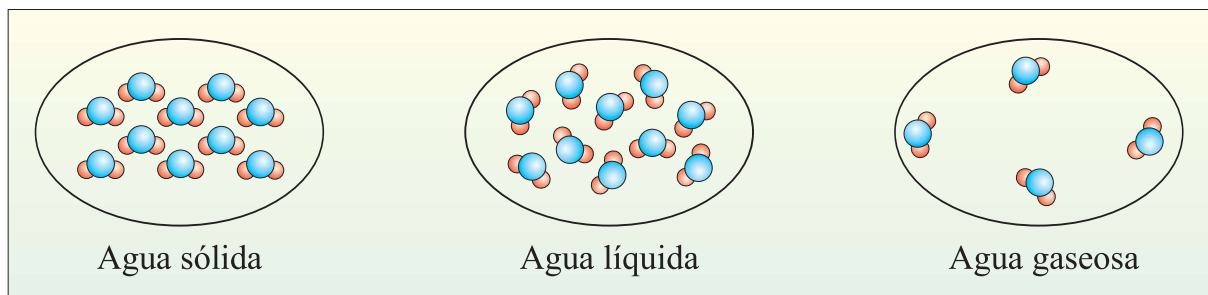
Un proceso espontáneo es un cambio que tiene tendencia natural a producirse sin ser impulsado por ninguna influencia externa.

Entropía

Para predecir la espontaneidad de un proceso es necesario conocer dos cosas respecto del sistema. Una es el cambio en la entalpía, ΔH , la otra es la variación de entropía, ΔS .

Desde un punto de vista microscópico, **la entropía puede considerarse como una medida del grado de desorden de un sistema.**

En la fusión del hielo a agua líquida, por ejemplo, hay un pequeño aumento del desorden, mientras que en la evaporación del agua líquida a vapor de agua hay un gran aumento del desorden. En ambos casos, hay un correspondiente aumento de entropía.



El **segundo principio de la termodinámica** dice:

En un proceso espontáneo, el desorden total del sistema y de su entorno siempre aumenta.

Para expresar de forma cuantitativa este principio, se necesita una magnitud macroscópica que sea una medida del desorden de las partículas (átomos y moléculas) que integran un sistema. Ésta es, la **entropía**, S , que es una **función de estado** y se mide en J/K. Para cualquier proceso espontáneo puede, entonces, escribirse:

$$\Delta S_{total} = (\Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}) > 0$$

la variación de entropía del sistema es positiva ($\Delta S_{sistema} > 0$) si sus partículas aumentan el desorden. Por otro lado, $\Delta S_{entorno}$ está relacionado con la energía intercambiada, y aumenta ($\Delta S_{entorno} > 0$) si recibe calor del sistema, es decir, si disminuye la entalpía de éste ($\Delta H_{sistema} < 0$).

La expresión anterior permite **justificar** también **la existencia de procesos espontáneos** en los que el **estado final del sistema resulta más ordenado que el inicial**. Esto es posible siempre que el aumento de entropía del entorno sea mayor que la disminución de entropía del sistema.

El ejemplo más típico es el de un gas ideal o perfecto, encerrado en un matraz mediante una llave y que, al abrirla, se expande, a temperatura constante, a otro matraz, en el que previamente se había hecho el vacío. Al ser un gas perfecto, la variación de entalpía es nula, $\Delta H = 0$. Sin embargo, el gas se distribuye uniformemente entre ambos matraces; pero nunca se da el caso contrario: que un gas encerrado en dos matraces se concentre espontáneamente en uno solo.

Variación de la entropía en algunos procesos

- **Cambios de estado:** $S_{(sólido)} < S_{(líquido)} < S_{(gas)}$

- **Disolución de un sólido en un líquido:**

$$S_{(disolución)} > S_{(sólido)} + S_{(disolvente líquido)}$$

- **Mezcla de gases:** $S_{(mezcla)} > \sum S_{(gas\ puro)}$

- **Aumento de la temperatura:** $T_1 < T_2$

$$S_{(sistema\ a\ T_1)} < S_{(sistema\ a\ T_2)}$$

A.16*.- Indica, razonadamente, cómo variará la entropía en los siguientes procesos:

- Disolución de nitrato de potasio en agua.
- Solidificación del agua.
- Síntesis del amoníaco: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$

A.17*.- Razona cómo varía la entropía en los siguientes procesos:

- Formación de un cristal iónico a partir de sus iones en estado gaseoso.
- Fusión del hielo.
- Sublimación del yodo.

4.1 Variación de entropía en una reacción química

Hemos visto que la entropía de una sustancia aumenta según pasa del estado sólido al estado líquido y de éste al estado gaseoso; es un proceso lógico, ya que las partículas van adquiriendo mayor movilidad y, por tanto, aumenta el desorden del sistema. Según eso, podemos decir que:

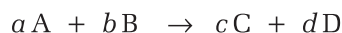
En el cero absoluto, una sustancia pura y perfectamente cristalina (infinitamente ordenada) tiene un valor de entropía cero, ya que el desorden de sus partículas es nulo.

Esto es considerado el **Tercer Principio de la Termodinámica**.

Esa situación es imposible de conseguir, pero nos sirve como referencia para determinar los valores de entropía de las diferentes sustancias.

En ese sentido, se denomina **entropía molar estándar** de una sustancia, S° , al incremento de entropía de un mol de dicha sustancia en condiciones estándar con respecto a la que le correspondería en el cero absoluto.

Como la entropía es una función de estado, su variación en una reacción química a temperatura constante se puede determinar numéricamente a partir de valores de las entropías de las sustancias que intervienen en ella.



$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)]$$

donde a , b , c y d están en moles. La ecuación anterior puede generalizarse como sigue:

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum n_p S^\circ(\text{productos}) - \sum n_r S^\circ(\text{reactivos})$$

donde n_r y n_p representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos.

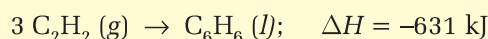
Fíjate en que las entropías molares de los productos y los reactivos tienen valores absolutos y por eso no se pone el símbolo de incremento delante de ella al contrario de lo que ocurría con las entalpías de formación.

En la tabla 3 se recogen los valores la entropía molar estándar de algunas sustancias, en J/K·mol.

Sustancia	$S^\circ(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
Br ₂ (l)	152,3
C (diamante)	2,5
C (grafito)	5,7
Cl ₂ (g)	223,0
H ₂ (g)	130,6
I ₂ (s)	116,7
O ₂ (g)	205,0
N ₂ (g)	191,5
CH ₄ (g)	186,2
CO (g)	197,9
CO ₂ (g)	213,6
C ₂ H ₅ OH (l)	160,7
CH ₃ COOH (l)	159,8
H ₂ O (g)	188,7
H ₂ O (l)	70,0
HCl (g)	187,0
CaO (s)	39,8
CaCO ₃ (s)	92,9
NH ₃ (g)	192,5

Tabla 3. Entropías molares estándar

A.18.- A 25 °C y 15 atm de presión el etino gas se transforma en benceno líquido según la siguiente reacción:



a) Razona si la variación de entropía asociada a la formación del benceno será positiva o negativa. Calcula la variación de entropía, suponiendo que la reacción se produce en condiciones estándares.

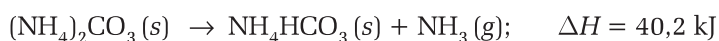
b) Calcula el calor a presión constante intercambiado cuando se hayan formado 50 g de benceno líquido.

Datos: $S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 200,9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$; $S^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = 173,4 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$.

5

ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Lo mismo que determinados procesos físicos, antes considerados, **existen reacciones químicas endotérmicas que son espontáneas a temperatura ordinaria**. Por ejemplo, el carbonato de amonio se descompone espontáneamente a temperatura ambiente, desprendiendo un fuerte olor a amoníaco:



Por lo que acabamos de ver, para predecir la espontaneidad de un proceso, tanto físico como químico, habrá que tener en cuenta la tendencia del sistema a pasar espontáneamente a un estado de energía mínima (o mejor, de **entalpía mínima**) y máximo desorden o **entropía máxima**. Por lo tanto, para **predecir la espontaneidad**, hemos de idear una magnitud termodinámica que englobe a ambas. Ésta es la llamada energía libre de Gibbs, o simplemente, **energía libre, G** :

$$G = H - TS$$

donde T es la temperatura absoluta.

Se puede ver que G tiene unidades de energía (tanto H como TS tienen unidades de energía). Al igual que H y S , G es una función de estado.

La variación de energía libre de un sistema, ΔG , nos va a indicar de forma definitiva la espontaneidad o no de una reacción química a una determinada temperatura, ya que engloba los dos aspectos que la hacen posible: la energía transferida en el proceso y el grado de desorden del sistema.

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

De forma general, se puede decir que en los procesos a presión constante y a temperatura constante que son los mas habituales, se cumple que:

- Si $\Delta G < 0$ el proceso es espontáneo.
- Si $\Delta G = 0$ el proceso se encuentra en equilibrio.
- Si $\Delta G > 0$ el proceso no es espontáneo a esa temperatura.

Influencia de la temperatura en la espontaneidad

Es evidente que si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) y en su evolución se produce un aumento de la entropía ($\Delta S > 0$), tendremos que $\Delta G < 0$ y, por tanto, el proceso será espontáneo.

Hay reacciones químicas en las que los términos entálpico (ΔH) y entrópico ($T\Delta S$) están enfrentados, en estos casos, desempeña un papel fundamental el valor de la temperatura a la que se realiza el proceso, ya que va a influir en que el término entrópico sea más o menos negativo y por tanto favorezca o no la espontaneidad de la reacción.

Teniendo en cuenta que ΔH y ΔS varían muy poco con la temperatura, en el cuadro siguiente puede verse resumida la influencia de la temperatura en la espontaneidad de una reacción química.

ΔH	ΔS	ΔG	
< 0	> 0	< 0, siempre	Espontánea a cualquier T ; la temperatura no influye
< 0	< 0	< 0, a T baja	Espontánea a T bajas. Cuando $ \Delta H > T\Delta S $
		> 0, a T alta	No espontánea a T altas
> 0	> 0	> 0, a T baja	No espontánea a T bajas
		< 0, a T alta	Espontánea a T altas, ya que $ T\Delta S $ aumenta hasta hacerse mayor que $ \Delta H $
> 0	< 0	> 0, siempre	No espontánea a cualquier temperatura. Ocurrirá el proceso inverso

A.19*.- a) ¿Qué significa que una reacción es espontánea?

b) ¿En qué condiciones puede transcurrir espontáneamente una reacción endotérmica?

c) Una reacción exotérmica, en las proximidades del cero absoluto, ¿transcurrirá espontáneamente?

A.20*.- Razona la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones, en relación con un proceso exotérmico:

a) La entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.

b) El proceso siempre será espontáneo.

A.21*.- Justifica si en determinadas condiciones de temperatura puede ser espontánea una reacción química, la cual:

a) Es exotérmica y en ella disminuye el desorden.

b) Es endotérmica y en ella disminuye el desorden.

c) $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$.

A.22*.- Las reacciones químicas siempre son espontáneas si:

a) Son endotérmicas y presentan una variación de entropía negativa.

b) Son endotérmicas y presentan una variación de entropía positiva.

c) Son exotérmicas y presentan una variación de entropía positiva.

d) Son exotérmicas y presentan una variación de entropía negativa.

A.23.- El óxido de calcio o cal viva se utiliza para blanquear fachadas «apagándola» con agua. Su obtención se realiza descomponiendo térmicamente el carbonato de calcio, produciéndose el óxido de calcio y dióxido de carbono. La variación de entropía a 25 °C es $161 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

a) ¿Será espontánea la reacción a 235 °C? (Toma los datos que necesites de la tabla de entalpías de formación).

b) ¿A qué temperatura habrá que llegar para que la reacción sea espontánea? (Supón que las ΔH y ΔS no varían con la temperatura).

5.1 Energías libres de formación

La aditividad de las energías libres se cumple del mismo modo que para las entalpías (ley de Hess), lo que permite realizar cálculos de ΔG análogos a los que hemos visto para ΔH . Asimismo, para cada sustancia, se define su **energía libre normal o estándar de formación**, ΔG_f° .

Igual que en el caso de las entalpías, para las energías libres de Gibbs, se asigna por convenio a los elementos en su estado de agregación más estable a la presión de 1 atm y a la temperatura de 298 K el valor cero.

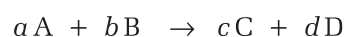
Y mientras que sí pueden conocerse valores absolutos de la entropía, no ocurre lo mismo con las energías libres de formación; de ahí la necesidad de definir un estado normal (o estándar).

El valor de ΔG_f° es una medida de la **estabilidad** de un compuesto respecto a la descomposición en sus elementos. Cuando ΔG_f° es negativo, el compuesto es estable, tanto más cuanto mayor sea el valor absoluto de ΔG_f° . En cambio, si ΔG_f° es positivo, el compuesto es inestable.

Sustancia	ΔG_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔG_f° (kJ/mol)
H ₂ O (g)	-228,6	Metano CH ₄ (g)	-50,8
H ₂ O (l)	-237,2	Etano C ₂ H ₆ (g)	-32,89
HF (g)	-270,7	Eteno C ₂ H ₄ (g)	+68,1
HCl (g)	-95,3	Etino C ₂ H ₂ (g)	+209,2
NaCl (s)	-384,0	Propano C ₃ H ₈ (g)	-23,5
CaO (s)	-604,2	n-Hexano C ₆ H ₁₄ (l)	+35,0
CaCO ₃ (s)	-1128,8	Benceno C ₆ H ₆ (l)	+124,5
CO (g)	-137,3	Metanol CH ₃ OH (l)	-166,3
CO ₂ (g)	-394,4	Etanol C ₂ H ₅ OH (l)	-174,2
NO (g)	+86,7	Ác. fórmico HCOOH (l)	-346,0
NH ₃ (g)	-16,6	Ác. acético CH ₃ COOH (l)	-389,5
SO ₂ (g)	-300,4	Acetona CH ₃ COCH ₃ (l)	-153,35
SO ₃ (g)	-370,4	Glucosa C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-910,6

Tabla 4. Energías libres estándar de formación de algunas sustancias a 25 °C

Los valores tabulados de ΔG_f° tienen una gran utilidad para calcular ΔG° de una reacción química.



La variación de energía libre estándar para esta reacción vendrá dada por:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = [c\Delta G_f^\circ(C) + d\Delta G_f^\circ(D)] - [a\Delta G_f^\circ(A) + b\Delta G_f^\circ(B)]$$

donde a , b , c y d están en moles. La ecuación anterior puede generalizarse como sigue:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \sum n_p \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

donde n_r y n_p representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos.

Para terminar, es muy importante advertir que el valor de ΔG nos indica el sentido espontáneo de una reacción, pero no nos dice nada sobre la rapidez con que se llevará a cabo. Es decir, **la espontaneidad no tiene nada que ver con el tiempo que tarde en realizarse el proceso**.

EJEMPLO 8*

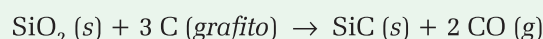
Dada la reacción $\text{SiO}_2 (s) + \text{C (grafito)} \rightarrow \text{SiC (s)} + \text{CO (g)}$:

a) Calcula la entalpía de reacción y la variación de energía libre estándares.

b) Suponiendo que ΔH y ΔS no varían con la temperatura, calcula la temperatura mínima para que la reacción se produzca espontáneamente.

Datos: $\Delta H_f^\circ [\text{SiC (s)}] = -65 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{SiO}_2 (s)] = -910,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CO (g)}] = -110,5 \text{ kJ/mol}$. Variación de entropía de la reacción: $\Delta S^\circ = 353 \text{ J/K}$.

a) En primer lugar procedemos a ajustar la ecuación:



Después, calculamos la entalpía con la expresión: $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$

$$\Delta H^\circ = [1 (-65) + 2 (-110,5)] - 1 (-910,9) = 624,9 \text{ kJ}$$

A continuación, calculamos ΔG° con la expresión $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Habrá que expresar ambos sumandos en la misma unidad; por ello hemos pasado la variación de entropía a kJ/K.

$$\Delta G^\circ = 624,9 - 298 \cdot 353 \cdot 10^{-3} = 519,7 \text{ kJ}$$

Puede observarse, por el valor anterior, que la reacción no es espontánea a 25 °C.

b) Debemos encontrar la temperatura para la cual ΔG° se hace igual a cero, pues, a partir de ella la reacción será espontánea:

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{624,9}{0,353} = 1770 \text{ K}$$

A partir de la temperatura de 1770 K, es decir, 1497 °C, ΔG° se vuelve negativo, lo que indica que la reacción será espontánea.

A.24*.- En la fermentación acética del vino, por la acción de bacterias del género *Acetobacter*, el etanol (alcohol vulgar) reacciona con el oxígeno del aire y se transforma en ácido acético y agua, y forma el vinagre.

a) Calcula la ΔH° de esta reacción a 25 °C y razona si es exotérmica o endotérmica. Calcula la ΔS° a 25 °C y justifica el carácter positivo o negativo de esta variación a partir de las características de la reacción.

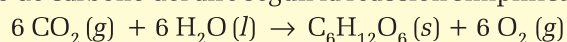
b) Calcula la ΔG° a 25 °C y razona si la reacción será espontánea o no en las condiciones estándar.

c) El etanol de los botiquines, aunque está en contacto con el oxígeno del aire se mantiene estable y no se transforma en ácido acético. ¿Cómo se justifica este hecho a partir de los valores calculados en el apartado anterior?

Datos: Temperatura = 25 °C

Sustancia	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$	160,7	-277,6
$\text{CH}_3\text{COOH (l)}$	159,8	-487,0
$\text{H}_2\text{O (l)}$	70,0	-285,8
$\text{O}_2 (\text{g})$	205,0	—

A.25*.- A través de la fotosíntesis, los vegetales fabrican azúcares a partir del agua y del dióxido de carbono del aire según la reacción simplificada:



a) Calcula la ΔH° de esta reacción.

b) Calcula la ΔS° de esta reacción y justifica, utilizando criterios termodinámicos, por qué es imposible que los vegetales puedan realizar la fotosíntesis, en condiciones estándar a 25 °C, sin un aporte de energía desde una fuente externa.

c) La combustión regulada de los azúcares es la fuente de energía más importante en los seres vivos. Calcula la ΔH° correspondiente a la combustión de 25 g de glucosa, en condiciones estándar a 25 °C, y razona si la combustión de la glucosa será un proceso espontáneo o no desde el punto de vista termodinámico. Explica por qué la glucosa no entra en combustión de manera espontánea.

Datos: Temperatura = 25 °C

Sustancia	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{CO}_2(g)$	213,7	- 393,5
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$	212,0	- 1274,4
$\text{H}_2\text{O}(l)$	70,0	- 285,8
$\text{O}_2(g)$	205,0	-

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

1*. Razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas, referidas a la energía interna de un sistema:

- a) Su variación en el transcurso de una transformación depende del camino seguido en dicha transformación.
- b) Es igual al calor máximo que puede dar el sistema.
- c) Corresponde a la energía potencial de las moléculas del sistema.
- d) Sólo podemos conocer su variación en el transcurso de un proceso y nunca su valor absoluto.

2*. a) Determina el calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer 3 kg de carbonato de calcio.

b) ¿Qué masa de carbonato de calcio se deberá utilizar para producir 7 kg de óxido de calcio si el rendimiento es del 90 %?

$$\text{a) } Q = 5\,334 \text{ kJ; b) } m = 13\,890 \text{ g}$$

3*. Se obtiene cloruro de hidrógeno a partir de la reacción:



Calcula:

- a) La energía desprendida para la producción de 100 kg de cloruro de hidrógeno.
 - b) La entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de enlace H-H y Cl-Cl son, respectivamente, 435 kJ/mol y 243 kJ/mol.
- $$\text{a) } Q = 252\,600 \text{ kJ; b) } E_{\text{H-Cl}} = 431,2 \text{ kJ/mol}$$

4*. El metanol líquido, CH₃OH puede ser un futuro combustible para los vehículos motorizados.

- a) Escribe la reacción de combustión del metanol.
- b) Calcula la variación de entalpía estándar a 25 °C del proceso de combustión.
- c) Calcula la energía liberada, en condiciones estándar a 25 °C, asociada a la combustión de 1 L de metanol.
- d) Razona si la variación de entropía, en condiciones estándar a 25 °C, asociada a la combustión del metanol será positiva o negativa.

Datos: entalpías estándar de formación a 25 °C en kJ/mol: metanol (l): -238,7; dióxido de carbono (g): -393,5; agua (l): -285,6. Densidad metanol (l) a 25 °C: 0,8 g/mL.

$$\text{b) } \Delta H^\circ_{\text{c}} = -726 \text{ kJ/mol; c) } Q = -18\,150 \text{ kJ}$$

5*. Dada la reacción: $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$; $\Delta H = 43 \text{ kJ}$; $\Delta S = 80 \text{ J/K}$

- a) Justifica el signo positivo de la entropía.
- b) Si se supone que esas funciones termodinámicas no cambian con la temperatura, ¿será espontánea la reacción a 27 °C?

6*. a) Enuncia el primer principio de la termodinámica.

- b) Razona si cuando un sistema gaseoso se expande disminuye su energía interna.
- c) Justifica cómo varía la entropía en la reacción: $2 \text{KClO}_4(\text{s}) \rightarrow 2 \text{KClO}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$.

7*. Razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- a) Una reacción endotérmica puede ser espontánea.
- b) Los calores de reacción a volumen constante y a presión constante son iguales en algunos procesos químicos.
- c) La entalpía no es una función de estado.
- d) Si un sistema realiza un trabajo se produce un aumento de su energía interna.
- e) Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, la reacción es espontánea a cualquier temperatura.