

5

Termodinámica química



El desprendimiento o la absorción de energía en una reacción química es tan importante como la transformación que experimenta la materia.

De hecho, en muchos casos el objetivo final de la reacción química es el aprovechamiento de esta energía, que se manifiesta en forma de calor, luz, electricidad...

OBJETIVO

Al final de la u

- Definir y aplicar los principios de la termodinámica a un proceso y determinar correctamente el signo de otro estado.
- Determinar la entalpía de formación de una sustancia mediante la ley de Hess.
- Comprender la relación de esta ley con las entropías de los procesos.
- Calcular la energía para predecir un proceso.

PREPARACI

Recuerda

- **Energía** de un sistema, en cualquier tipo de energía. La unidad en el SI es el J.
- **Energía interna** de las partículas.
- El **trabajo**, W , es el producto de una fuerza constante, F , por la distancia de aplicación.
 $W = F \cdot d$
- La **temperatura** es una medida de la energía cinética.
- **Calor** o energía que se transfiere entre dos cuerpos de diferentes temperaturas. La unidad en el SI es el J.
- **Calor de fusión** es el calor necesario para que un cuerpo sólido a líquido. La unidad en el SI es $J \cdot kg^{-1}$.

Por ejemplo: $L_f =$

OBJETIVOS

Al final de la unidad serás capaz de:

- Definir y aplicar correctamente el primer principio de la termodinámica a un proceso químico y diferenciar correctamente un proceso exotérmico de otro endotérmico.
- Determinar la entalpía de una reacción química a partir de entalpías estándar de formación, de energías de enlace o mediante la aplicación de la ley de Hess.
- Comprender el significado de la función de estado entropía y calcular entropías de reacción a partir de las entropías molares estándar.
- Calcular la energía libre y utilizarla para predecir la espontaneidad de un proceso.

CONTENIDOS

1. Conceptos básicos de termodinámica

- 2.1. Intercambios de calor y trabajo
- 2.2. Trabajo de presión-volumen
- 2.3. Aplicaciones del primer principio

2. Primer principio de la termodinámica

3. Reacciones químicas a volumen o presión constantes

4. Entalpía estándar de reacción

5. Ley de Hess

6. Entalpía de enlace

7. Entropía

8. Energía libre

- 8.1. Variación de energía libre y espontaneidad

PREPARACIÓN DE LA UNIDAD

Recuerda

- Energía** de un sistema es su capacidad para realizar algún tipo de trabajo.

La unidad en el SI es el **julio**, J.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

- Energía interna**, U , de un sistema es la energía total de las partículas que lo constituyen.
- El **trabajo**, W , es el producto escalar de la fuerza constante, \vec{F} , por el desplazamiento, $\Delta\vec{r}$, de su punto de aplicación.

$$W = \vec{F} \cdot \Delta\vec{r} = |F| \cdot |\Delta r| \cdot \cos \varphi$$

- La **temperatura** de un cuerpo es una medida de la energía cinética media de sus partículas.
- Calor** o energía térmica es la energía transferida entre dos cuerpos debido a una diferencia de temperatura.

La unidad en el SI es el **julio**, J.

- Calor de fusión** de una sustancia, L_F , es el calor necesario para que la unidad de masa de ésta pase de sólido a líquido a la temperatura de fusión. La unidad en el SI es **J · kg⁻¹**.

Por ejemplo: $L_F(\text{H}_2\text{O}) = 334\,400 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$

- Presión** es la fuerza ejercida por unidad de superficie.

$$p = \frac{F}{S}$$

La unidad en el SI es el **pascal**, Pa.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Actividades

- Transforma las siguientes unidades:

- a) 573 K en grados celsius
- b) -15 °C en kelvins
- c) 100 000 Pa en atmósferas
- d) 0,050 m³ en litros

- Escribe la ecuación de combustión del propano, C₃H₈, sabiendo que el proceso necesita oxígeno y produce dióxido de carbono y agua. Ajústala. Explica qué significan los coeficientes que preceden a las fórmulas.
- Dada la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$, indica qué enlaces concretos deben romperse y qué enlaces deben formarse al tener lugar la reacción.

1. Conceptos básicos de termodinámica

Hemos visto las transformaciones de materia que tienen lugar en las reacciones químicas. De gran importancia es también el **intercambio de energía**, especialmente en forma de **calor**, que sucede al mismo tiempo.

Existen de dos clases de reacciones: *endotérmicas* y *exotérmicas*.

- Reacciones **endotérmicas**: sólo tienen lugar si se suministra a los reactivos suficiente cantidad de calor.
- Reacciones **exotérmicas**: desprenden calor a la vez que forman nuevas sustancias.

El estudio de estos *intercambios de calor* lo realiza la *termoquímica* que, a su vez, es una rama de la *termodinámica*.

➡ La **termodinámica** es la ciencia que trata de los cambios de energía que se producen en los procesos físicos y químicos.

➡ La **termoquímica** es la parte de la química que trata de los cambios de calor que suceden en las reacciones químicas.

Para analizar los intercambios de energía es necesario conocer conceptos básicos, tales como *sistema*, *entorno*, *variable*, *función de estado*, *proceso* y *equilibrio termodinámico*.

Sistema y entorno

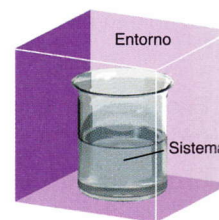
Para poder estudiar un proceso físico o químico es necesario *acotarlo* en el espacio. De este modo, definimos un sistema:

➡ Un **sistema termodinámico** es una parte del universo que separamos arbitrariamente del resto mediante límites definidos, reales o ficticios, para hacerla objeto de alguna investigación.

Supongamos un recipiente que contiene una disolución acuosa de cloruro de sodio, NaCl.

La disolución es un **sistema**, mientras que el resto del universo constituye su **entorno** o sus *alrededores*.

En la práctica, cuando hablamos de **universo** nos referimos al *entorno inmediato* del sistema.

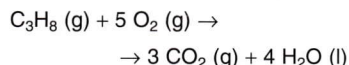


Dependiendo de su capacidad de intercambio con el entorno, un sistema puede ser *abierto*, *cerrado* o *aislado*.

FIJATE

El **intercambio de energía** en forma de calor tiene gran importancia en muchas reacciones químicas.

Así, la **combustión del propano**



nos interesa habitualmente más por el **desprendimiento de calor** que por el consumo de oxígeno o la producción de dióxido de carbono y agua.

Por cada mol de propano que se quema se obtienen 2220 kJ.



El cuerpo humano obtiene la energía de los alimentos que consume. En la página www.uned.es/peanutricion-y-dietetica-I/guia/guia_nutr/valor0.htm hallarás información sobre el valor energético de los alimentos y sus implicaciones para la salud.

Sistema abierto	Sistema cerrado	Sistema aislado
<p>Puede intercambiar <i>materia</i> y <i>energía</i> con su entorno.</p> <p>Por ejemplo, el agua contenida en un vaso.</p>	<p>Puede intercambiar <i>energía</i> con su entorno, pero no <i>materia</i>.</p> <p>Por ejemplo, el agua contenida en un recipiente cerrado.</p>	<p>No puede intercambiar ni <i>materia</i> ni <i>energía</i> con el entorno.</p> <p>Por ejemplo, el agua contenida en un recipiente cerrado y térmicamente aislado.</p>

1. Indica si la ser de otro
2. Clasifica las densidad, v

Variables termodinámicas y funciones de estado

Una vez determinado el sistema, es preciso conocer ciertas magnitudes que reciben el nombre de *variables* o *propiedades termodinámicas*.

Las **variables** o **propiedades termodinámicas** de un sistema son las magnitudes utilizadas para describirlo sin ambigüedad.

Las variables termodinámicas pueden ser *extensivas* o *intensivas*.

Variables extensivas	Variables intensivas
Su valor <i>depende</i> de la cantidad de materia que contiene el sistema. Por ejemplo, la masa o el volumen .	Su valor <i>no depende</i> de la cantidad de materia del sistema. Por ejemplo, la temperatura , la densidad o la presión .

Algunas variables termodinámicas reciben el nombre específico de *funciones de estado*.

Las **funciones de estado** son las variables termodinámicas cuyo valor sólo depende del **estado** actual del sistema y no del procedimiento por el que el sistema llegó a dicho estado.

La **presión**, el **volumen** y la **temperatura** son **funciones de estado** porque las variaciones que experimentan *sólo dependen del estado inicial y del estado final del sistema*, sin importar el camino de la transformación.

En cambio, otras magnitudes, como el **calor** y el **trabajo**, no lo son porque su valor *depende del mecanismo o del camino* por el que el sistema pasó de un estado inicial a otro final.

Procesos termodinámicos

Una vez definidas las funciones de estado, hay que estudiar cuánto varían cuando el sistema realiza un *proceso termodinámico*.

Un **proceso termodinámico** es una transformación en la que un sistema intercambia energía con su entorno, pasando desde un **estado inicial** de equilibrio a otro **estado final** de equilibrio.

Equilibrio termodinámico

El **equilibrio termodinámico** de un sistema se alcanza cuando éste no muestra tendencia alguna a realizar cambios en sus propiedades. Incluye el equilibrio *térmico* y el equilibrio *mecánico*. Si se trata de un sistema químico, también incluye el equilibrio *dinámico*.

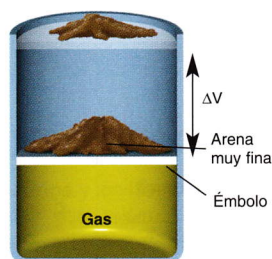
Procesos reversibles e irreversibles

Los procesos termodinámicos pueden ser **reversibles** o **irreversibles**, según la posibilidad de invertir el sentido de la transformación mediante cambios infinitesimales en los valores de las variables.

Un **proceso reversible** se produce a través de etapas tan cortas que, en cualquier momento, las propiedades del sistema no varían apreciablemente respecto de la etapa anterior ni de la siguiente.

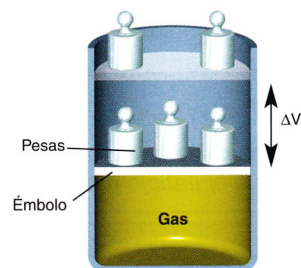
El sistema se encuentra en constante equilibrio con el entorno y el proceso puede invertirse mediante un cambio infinitesimal.

En el caso de la figura, retirando o añadiendo un grano de arena, se invierte el sentido del proceso.



En un **proceso irreversible**, por el contrario, el sistema cambia de manera tan rápida que no tiene oportunidad de restablecer el equilibrio con su entorno. Un pequeño cambio en las variables que definen el sistema no consigue invertir el proceso.

En el caso de la figura, si se retira una pesa, el proceso no se invierte al añadir un granito de arena al émbolo.



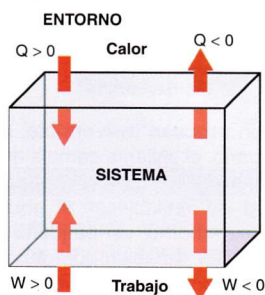
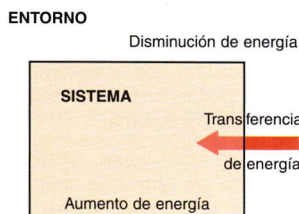
ACTIVIDADES

- Indica si la energía que se desprende en una reacción química se manifiesta siempre en forma de calor o puede ser de otro tipo. Aporta ejemplos.
- Clasifica las siguientes variables según sean intensivas o extensivas: *peso*, *temperatura*, *calor*, *punto de fusión*, *densidad*, *volumen*, *presión* y *presión de vapor*. Razona la respuesta en cada caso.

RECUERDA

De acuerdo con el principio general de conservación de la energía, si una forma de energía se transforma, aparece otra de igual magnitud, pero nunca puede crearse ni destruirse parcial o totalmente.

Por consiguiente, la variación de energía de un sistema debe ser igual y de signo contrario a la variación de energía de su entorno.



2. Primer principio de la termodinámica

El principio general de conservación de la energía, aplicado a los procesos termodinámicos, puede enunciarse del modo siguiente:



La energía no se crea ni se destruye, por lo que, en cualquier proceso termodinámico, la cantidad total de energía del universo se mantiene constante.

Resulta de especial interés la aplicación de este principio a los procesos que relacionan el trabajo y el calor que intercambia el sistema con su entorno y la energía total que almacena el sistema, a la que denominamos energía interna, U .

Para este tipo de procesos, el primer principio se enuncia así:



La variación de energía interna, ΔU , de un sistema es igual a la suma del calor, Q , intercambiado entre el sistema y su entorno, y el trabajo, W , realizado por el sistema o sobre éste.

$$\Delta U = Q + W$$

donde $\Delta U = U - U_0$

La energía interna es una función de estado, por lo que ΔU depende únicamente de los estados inicial y final del sistema.

2.1. Intercambios de calor y trabajo

Para determinar cuantitativamente la variación de energía interna de un sistema, hemos de tener en cuenta el signo que, por convenio, se asigna a cada variable.

- El flujo de calor y el de trabajo desde el entorno hacia el sistema se consideran positivos: $Q > 0$ y $W > 0$.
- El flujo de calor y el de trabajo desde el sistema hacia el entorno se consideran negativos: $Q < 0$ y $W < 0$.

Veamos los posibles intercambios de calor, Q , y trabajo, W , entre un sistema y su entorno cuando el sistema evoluciona desde un estado inicial con energía interna, U_0 , a otro estado final con energía interna, U .

El sistema absorbe calor y realiza trabajo	El sistema cede calor y se realiza trabajo sobre él
Según el convenio de signos: $Q > 0$ y $W < 0$	Según el convenio de signos: $Q < 0$ y $W > 0$
— Si $ Q > W \rightarrow \Delta U = U - U_0 = Q + W > 0$	— Si $ Q > W \rightarrow \Delta U = U - U_0 = Q + W < 0$
— Si $ Q < W \rightarrow \Delta U = U - U_0 = Q + W < 0$	— Si $ Q < W \rightarrow \Delta U = U - U_0 = Q + W > 0$
El sistema gana energía interna si el calor absorbido es mayor que el trabajo realizado.	El sistema gana energía interna si el calor cedido es menor que el trabajo que se realiza sobre él.

EJEMPLO 1

Calcula la variación de energía interna de un sistema que ha absorbido una cantidad de calor de 4000 J y realiza un trabajo de 5000 J sobre su entorno.

— Datos: Según el convenio de signos, tenemos $Q = 4000$ J y $W = -5000$ J

— Aplicamos el primer principio para determinar la variación de energía interna:

$$\Delta U = Q + W = +4000 \text{ J} + (-5000 \text{ J}) = -1000 \text{ J}$$

El sistema ha disminuido su energía interna en 1000 J.

2.2. Trabajo de presión-volumen

En la mayoría de los procesos, el único tipo de trabajo que llevan a cabo los sistemas es el denominado **trabajo de presión-volumen**.

Veamos cómo establecer la relación entre el *trabajo* realizado, la *presión* ejercida y la *variación de volumen* experimentada.

Consideremos un gas encerrado en un cilindro provisto de un émbolo sin peso, de superficie S , que se desplaza sin rozamiento por efecto de la **expansión** del gas contra la presión atmosférica.

Si el desplazamiento del émbolo es Δr , la variación de volumen será ΔV . Por lo tanto:

$$\Delta V = S \cdot \Delta r \rightarrow \Delta r = \frac{\Delta V}{S}$$

La fuerza ejercida sobre el émbolo es igual y de sentido contrario a la ejercida por la presión atmosférica. Así:

$$F = p \cdot S$$

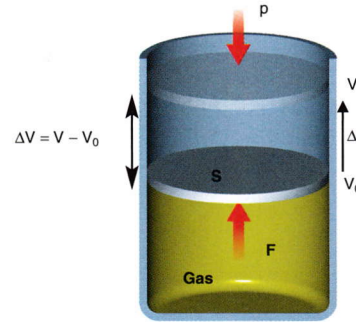
El **trabajo de expansión del gas a presión constante** tiene signo negativo, ya que lo realiza el sistema, y puede calcularse así:

$$W = -F \cdot \Delta r = -p \cdot S \cdot \frac{\Delta V}{S} \quad \boxed{W = -p \Delta V}$$

La expresión obtenida es válida también para calcular el trabajo de **compresión**. En efecto, como se produce una disminución de volumen, entonces $\Delta V < 0$ y, en consecuencia:

$$\Delta V < 0 \rightarrow -p \Delta V > 0 \rightarrow W > 0$$

El trabajo de compresión resulta positivo, ya que es el entorno el que se desarrolla contra el sistema.



FIJATE

Los **sólidos** y los **líquidos** no experimentan casi expansión. Por eso, cuando se lleva a cabo una transformación manteniendo el estado de agregación, ΔV es prácticamente nulo, por lo que el trabajo realizado es despreciable.

EJEMPLO 2

Un gas, que ocupa un volumen de 2,1 L, se expande a temperatura constante hasta ocupar un volumen $V = 3,5$ L. Calcula el trabajo realizado por el gas cuando se expande contra una presión externa de 1,2 atm.

— Datos: $V_0 = 2,1$ L $V = 3,5$ L $p = 1,2$ atm

— Expresamos los datos en unidades del SI y calculamos el trabajo de expansión en julios:

$$V_0 = 2,1 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3; \quad V = 3,5 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3; \quad p = 1,2 \text{ atm} \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 1,216 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$W = -p \Delta V = -1,216 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) = -170,24 \text{ J}$$

El trabajo de expansión es de **-170,24 J**.

ACTIVIDADES

- Explica por qué la energía interna es una función de estado y por qué el calor y el trabajo no lo son.
- A presión atmosférica, cierto sistema aumenta su volumen en 50 cm^3 . Calcula el trabajo de expansión del sistema si la presión se mantiene constante.
- Pon un ejemplo de sistema que transforma calor en trabajo y otro ejemplo en que suceda lo contrario.
- Un gas contenido en un cilindro se comprime mediante un trabajo de 460 J. Si durante el proceso hay una cesión de calor de 120 J, calcula la variación de energía interna que tiene lugar en el proceso.

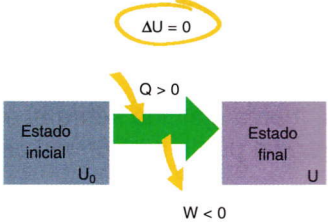
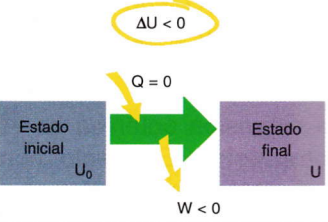
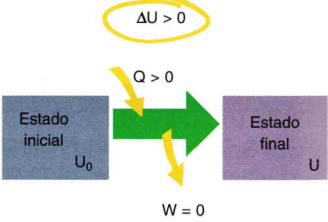
Sol.: -5,065 J

Sol.: 340 J

2.3. Aplicaciones del primer principio

Algunos procesos termodinámicos tienen especial interés debido a las condiciones en que ocurren. Son los procesos denominados *isotérmicos*, *adiabáticos*, *isocóricos* e *isobáricos*.

La aplicación del primer principio a estos procesos conduce a importantes conclusiones prácticas.

<p>Procesos isotérmicos</p>	<p>Tienen lugar sin variación de la temperatura del sistema. Como consecuencia, la energía interna del sistema no varía.</p> $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$ <p>Así, según el primer principio:</p> $\Delta U = Q + W \Rightarrow 0 = Q + W \Rightarrow Q = -W$ <p>El calor intercambiado entre el sistema y el entorno es igual al trabajo desarrollado por él o sobre él.</p> 
<p>Procesos adiabáticos</p>	<p>En éstos no hay transferencia de calor pero sí intercambio de trabajo entre el sistema y el entorno.</p> $Q = 0$ <p>De la expresión del primer principio, se deduce que:</p> $\Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U = 0 + W \Rightarrow \Delta U = W$ <p>La variación de energía interna del sistema es igual al trabajo desarrollado por él o sobre él.</p> 
<p>Procesos isocóricos</p>	<p>Sucedan a volumen constante. En consecuencia, el trabajo de presión-volumen desarrollado es nulo.</p> $\Delta V = 0 \Rightarrow W = -p\Delta V = 0$ <p>El calor intercambiado en estos procesos se denomina calor a volumen constante y se representa por Q_v. Por tanto, según el primer principio, tenemos:</p> $\Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U = Q_v + 0 \Rightarrow \Delta U = Q_v$ <p>El calor a volumen constante, Q_v, intercambiado por un sistema es igual a la variación de su energía interna, ΔU.</p> 
<p>Procesos isobáricos</p>	<p>Son los que tienen lugar a presión constante. El trabajo de presión-volumen del sistema es:</p> $W = -p\Delta V$ <p>El calor intercambiado en estos procesos se denomina calor a presión constante y se representa por Q_p. Partiendo de la expresión del primer principio, podemos llegar a conclusiones interesantes:</p> $\Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U = Q_p - p\Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta U + p\Delta V$ <p>Si tenemos en cuenta que $\Delta U = U - U_0$ y $\Delta V = V - V_0$, la expresión anterior puede expresarse así:</p> $Q_p = (U - U_0) + p(V - V_0) = U - U_0 + pV - pV_0 = (U + pV) - (U_0 + pV_0)$ <p>El término $U + pV$ recibe el nombre de entalpía. Se trata de una función de estado, cuyo valor se expresa en <i>unidades de energía</i> y se designa mediante la letra H.</p> $H = U + pV$ <p>En consecuencia: $Q_p = (U + pV) - (U_0 + pV_0) = H - H_0 = \Delta H$</p> <p>El calor a presión constante, Q_p, intercambiado por un sistema es igual a la variación de su entalpía, ΔH.</p>

Relación

Los procesos de la vida cotidiana, como la combustión, la respiración, la fotosíntesis, etc., que da lugar a otros muchos sistemas, como la oxidación.

Según el principio de conservación de la energía, los valores de los cambios de energía entre estos

Según el principio de conservación de la energía, los valores de los cambios de energía entre estos

En los procesos

En los procesos denominados

Si en esta situación

EJEMPLO 3

Determina la variación de la energía interna y del trabajo desarrollado a presión constante

Datos:

Para determinar los datos del

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

El sistema dis

ACTIVIDAD

Indica a qué condiciones

a) El calor transferido y el trabajo desarrollado

b) La variación de la energía interna y el trabajo intercambiado

c) El calor y el trabajo intercambiados en los procesos

Relación entre Q_V y Q_p

Los procesos que transcurren a *volumen constante* son frecuentes en la vida cotidiana. Por ejemplo: la preparación de comidas en la olla a presión, la esterilización de utensilios en el autoclave, la fermentación que da lugar al cava, etc.

Otros muchos procesos transcurren a *presión constante*: la fotosíntesis, la oxidación de los metales, la combustión de una vela, etc.

Según el proceso se lleve a cabo a volumen constante, Q_V , o a presión constante, Q_p , el calor transferido entre el sistema y el entorno toma valores diferentes. Si partimos de la aplicación del primer principio a ambos tipos de procesos, podemos determinar la relación que existe entre estas dos magnitudes.

- En los **procesos a volumen constante** se establece la igualdad:

$$\Delta U = Q_V$$

- En los **procesos a presión constante** se introduce la magnitud denominada *entalpía* del modo siguiente:

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

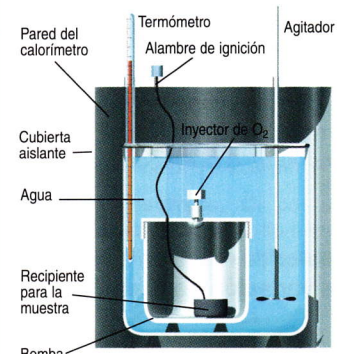
Si en esta igualdad sustituimos ΔU por su valor, se tiene:

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

La bomba calorimétrica

La bomba calorimétrica se utiliza en el laboratorio para medir el calor de combustión de los combustibles.

En ella se coloca la muestra y se llena de oxígeno; iniciada la combustión eléctricamente, el calor producido se mide por el incremento de la temperatura del agua que rodea la bomba.



EJEMPLO 3

Determina la variación de entalpía de un sistema que en cierto proceso disminuyó en 100 kJ su energía interna y desarrolló un trabajo de expansión de 10 kJ a presión constante.

— Datos: $\Delta U = -100$ kJ

$$W = -p \Delta V = -10$$
 kJ

— Para determinar ΔH del sistema, sustituimos los datos del problema en la expresión $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V = -100$$
 kJ + 10 kJ = -90 kJ

El sistema disminuye su entalpía en **90 kJ**.

EJEMPLO 4

Con los datos del ejercicio anterior, calcula el calor cedido a presión constante y el calor que cedería si el proceso se hubiera producido a volumen constante.

— Datos: $\Delta U = -100$ kJ $W = -10$ kJ $\Delta H = -90$ kJ

— El calor cedido a presión constante es igual a la variación de entalpía:

$$Q_p = \Delta H = -90$$
 kJ

— El calor que cedería a volumen constante es igual a la variación de energía interna:

$$Q_V = \Delta U = -100$$
 kJ

Q_p vale **-90 kJ** y Q_V vale **-100 kJ**.

ACTIVIDADES

7. Indica a qué tipo de procesos corresponden las condiciones siguientes:

- El calor transferido a un sistema es igual al cambio de su energía interna.
- La variación de energía interna es igual al trabajo intercambiado.
- El calor y el trabajo intercambiados son cantidades de igual valor absoluto.

8. Justifica razonadamente por qué la entalpía puede medirse en unidades de energía (julios).

9. En los procesos termodinámicos que se llevan a cabo con líquidos y sólidos puede decirse que ΔU y ΔH son prácticamente iguales. Explica por qué.

10. En un proceso adiabático, un sistema desarrolla un trabajo de 150 J. Calcula la variación que experimenta su energía interna.

Sol.: -150 J

RECUERDA

Calor de reacción es la cantidad de calor absorbido o cedido durante la reacción, referido a una cierta cantidad de reactivo o de producto.

3. Reacciones químicas a volumen o presión constantes

En el laboratorio, las reacciones químicas pueden llevarse a cabo siguiendo dos técnicas diferentes: *a volumen constante* o *a presión constante*. Esta última es la forma habitual de proceder, ya que así es cómo se produce la mayor parte de los procesos físicos y químicos naturales.

Reacciones a volumen constante	Reacciones a presión constante
Se llevan a cabo en recipientes rígidos y cerrados, de modo que <i>no hay variación del volumen del recipiente</i> durante el proceso.	Tienen lugar en recipientes abiertos al entorno, de modo que <i>la presión atmosférica se mantiene constante</i> sobre el sistema.
Se trata de <i>procesos isocóricos</i> , por lo que el calor intercambiado se denomina <i>calor de reacción a volumen constante</i> , Q_V . En consecuencia, debe cumplirse:	Se trata de <i>procesos isobáricos</i> , por lo que el calor intercambiado en ellas se denomina <i>calor de reacción a presión constante</i> , Q_p . En consecuencia, debe cumplirse la igualdad:
$\Delta U = Q_V$	$\Delta H = Q_p$
El calor de reacción a volumen constante , Q_V , es igual a la variación de la energía interna del sistema, ΔU .	El calor de reacción a presión constante , Q_p , es igual a la variación de la entalpía del sistema, ΔH .
— En las reacciones exotérmicas , como $Q_V < 0$, hay disminución de la energía interna: $\Delta U < 0$	— En las reacciones exotérmicas se produce una disminución de la entalpía: $\Delta H < 0$
— En las reacciones endotérmicas , en las que $Q_V > 0$, hay un aumento de la energía interna: $\Delta U > 0$	— En las reacciones endotérmicas , por el contrario, hay un aumento de la entalpía: $\Delta H > 0$

EJEMPLO 5

Cierta reacción química tiene lugar mediante absorción de 4,05 kJ a la presión constante de 1 atm y con desprendimiento de gases que producen un aumento de volumen de 3 L. Determina el cambio de entalpía durante la reacción, el trabajo de expansión desarrollado y la variación de la energía interna.

— Datos: $Q_p = +4050 \text{ J}$ $p = 1 \text{ atm}$ $\Delta V = 3 \text{ L}$

— Expresamos los datos en unidades del SI:

$$p = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$V = 3 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

— La variación de entalpía es igual al calor intercambiado a presión constante:

$$\Delta H = Q_p \Rightarrow \Delta H = +4050 \text{ J}$$

— Para determinar el trabajo de expansión, sustituimos los datos en la expresión $W = -p \Delta V$:

$$W = -p \Delta V = -1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -303,9 \text{ J}$$

— Por ser un proceso isobárico, $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$. En consecuencia: $\Delta U = \Delta H - p \Delta V = \Delta H + W$

$$\Delta U = \Delta H + W = 4050 \text{ J} - 303,9 \text{ J} = +3746,1 \text{ J}$$

La entalpía aumenta en **4050 J**, se desarrolla un trabajo de expansión de **303,9 J** y la energía interna aumenta en **3746,1 J**.

La relación entre Q_V y Q_p tiene especial interés cuando se aplica a procesos en los que intervienen gases ideales. En este caso, el trabajo presión-volumen sólo se tiene en cuenta si hay variación en el número de moles, ya que, según la ecuación de estado de los gases ideales, si T es constante:

$$p \Delta V = \Delta n R T$$

Entonces, la relación entre Q_p y Q_V , en el caso de un gas ideal, viene dada por la expresión:

$$Q_p = Q_V + p \Delta V = Q_V + \Delta n R T$$

Lógicamente, si no hay variación en el número de moles: $\Delta n = 0$, y en consecuencia, $Q_p = Q_V$.

RECUERDA

El valor de la **constante universal de los gases**, R , es:

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

EJEMPLO 6

Se quemaron 1 g de un compuesto orgánico en un calorímetro a

La bomba calorímetro a 24,3 °C a 2 atm de presión constante. La capacidad calorífica específica del calorímetro: 0,64

— Datos:

— En primer lugar, se determinó la temperatura

$$Q = cm \Delta T$$

La cantidad de calor liberada por la combustión del compuesto orgánico

$$M(\text{C}_2\text{H}_6)$$

$$Q$$

Como se trata de un proceso a presión constante

— Para determinar el trabajo de expansión, se calcula el cambio de volumen

Como la variación de entalpía es igual al calor que se forma durante la reacción, una compresión

$$= -(-1)$$

A partir de los datos se calcula Q_p

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

La variación de entalpía es igual al calor que se forma y el calor de combustión que supone una

ACTIVIDADES

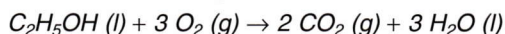
11. Razona si la entalpía de un gas es extensiva.

12. Se quemaron en un calorímetro a presión constante 1 g de naftaleno, C_{10}H_8 , y se observó que la temperatura del calorímetro aumentó en 1,5 °C.

Calcula el calor de combustión a presión constante del calorímetro.

EJEMPLO 6

Se quema una muestra de etanol, C_2H_5OH , de 1,0 g en una bomba calorimétrica a volumen constante según la ecuación:



La bomba contiene 3,0 kg de agua y la temperatura de ésta se eleva desde 24,3 °C a 26,2 °C. Calcula, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la variación de la energía interna que tuvo lugar en la combustión y el calor de combustión del etanol a presión constante y a 25 °C. (Datos complementarios: capacidad calorífica específica del agua: $4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$; equivalente en agua del calorímetro: 0,647 kg)

- Datos: $m_{\text{agua}} = 3,0 \text{ kg}$ $m_{\text{etanol}} = 1,0 \text{ g}$
 $\Delta t = 26,2 \text{ }^\circ\text{C} - 24,3 \text{ }^\circ\text{C} = 1,9 \text{ }^\circ\text{C}$
- En primer lugar, calculamos el calor necesario para elevar 1,9 °C la temperatura del agua y del calorímetro:

$$Q = cm\Delta t = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} (3,0 + 0,647) \text{ kg} \cdot 1,9 \text{ }^\circ\text{C} = 28964,5 \text{ J}$$

La cantidad obtenida (28,96 kJ) corresponde al calor desprendido en la combustión de 1,0 g de etanol. A partir de ella, determinamos el calor molar de combustión a volumen constante, Q_V :

$$M(C_2H_5OH) = 2 \cdot 12,01 \text{ g} + 6 \cdot 1,008 \text{ g} + 1 \cdot 16,00 \text{ g} = 46,07 \text{ g}$$

$$Q_V = -28,96 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \cdot \frac{46,07 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -1334,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Como se trata de un proceso a volumen constante, $\Delta U = Q_V$.

- Para determinar el calor de combustión a presión constante, hemos de calcular el trabajo presión-volumen que se ejerce sobre el sistema.

Como la variación en el número de moles es negativa ($\Delta n = -1 \text{ mol}$, ya que se forman 2 moles de CO_2 y se consumen 3 de O_2), se producirá una compresión y el trabajo resultará positivo:

$$W = -p\Delta V = -\Delta nRT = -(-1 \text{ mol}) \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K} = 2476,38 \text{ J} = 2,48 \text{ kJ}$$

A partir de este valor y del de Q_V , obtenido anteriormente, podemos calcular Q_p :

$$Q_p = Q_V + p\Delta V = Q_V - W = -1334,19 \text{ kJ} - 2,48 \text{ kJ} = -1336,67 \text{ kJ}$$

La variación de energía interna en la combustión es de $-1334,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y el calor de combustión a presión constante vale $-1336,67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, lo que supone una disminución de entalpía $\Delta H = -1336,67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

RECUERDA

La **capacidad calorífica**, C , de un cuerpo es la cantidad de calor que debe absorber para aumentar su temperatura un kelvin (ó 1 °C).

La **capacidad calorífica específica** o **calor específico**, c , de una sustancia es la cantidad de calor que debe recibir la unidad de masa de dicha sustancia para aumentar su temperatura un kelvin (ó 1 °C).

En el SI la unidad de capacidad calorífica es $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ y la de capacidad calorífica específica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La expresión matemática que las relaciona es:

$$C = cm$$

siendo m la masa del cuerpo.

El **calor absorbido**, Q , por una sustancia para aumentar su temperatura desde t_0 hasta t se calcula mediante la expresión:

$$Q = cm\Delta t \quad \left\{ \begin{array}{l} m = \text{masa} \\ c = \text{capacidad calorífica específica} \\ \Delta t = t - t_0 \end{array} \right.$$

Su unidad en el SI es J.

La **capacidad calorífica molar** de una sustancia es la cantidad de calor que debe recibir un mol de dicha sustancia para aumentar su temperatura un kelvin (ó 1 °C).

Su unidad en el SI es $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

El **equivalente en agua** o **valor en agua** de un calorímetro es la masa de agua que absorbe la misma cantidad de calor que el calorímetro por el mismo aumento de temperatura.

ACTIVIDADES

11. Razona si la entalpía es una propiedad extensiva o intensiva.
12. Se queman en una bomba calorimétrica 1,44 g de naftaleno, $C_{10}H_8$, a volumen constante, de modo que la temperatura de los 2000 g de agua del calorímetro aumenta desde 20,2 °C a 25,8 °C.
13. Indica qué relación existe entre Q_V y Q_p para la reacción de combustión de la glucosa:
$$C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6 H_2O(l)$$
14. Un mol de nitrógeno reacciona a volumen constante y a 25 °C con el hidrógeno según la reacción:
$$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$$

El calor producido es de 41 kJ. Calcula el valor del calor de combustión molar si esta reacción sucede a la misma temperatura y a la presión constante de 1 atm.

Calcula el calor de combustión del naftaleno a volumen constante, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (Equivalente en agua del calorímetro: 430 g)

Sol.: $-5,06 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Sol.: $-45,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

FÍJATE

El **estado estándar** de una sustancia es su forma pura más estable a la presión de 1 atm. Suele considerarse 25 °C como temperatura estándar, pero no es estrictamente necesario.

Indicamos a continuación el estado estándar de algunos elementos habituales en los procesos químicos.

Oxígeno:	O ₂ (g)
Carbono:	C (grafito)
Hidrógeno:	H ₂ (g)
Bromo:	Br ₂ (l)
Hierro:	Fe (s)
Azufre:	S (rómbo)
Fósforo:	P (blanco)
Mercurio:	Hg (l)

En el cálculo de entalpías de reacción es habitual referirse a **condiciones estándar** para expresar que tanto los reactivos como los productos se encuentran en estado estándar.

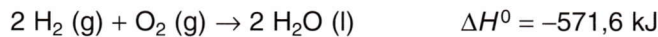
4. Entalpía estándar de reacción

El cambio de entalpía que se produce en una reacción química a presión constante puede determinarse experimentalmente midiendo el calor transferido durante ésta, ya que $\Delta H = Q_p$.

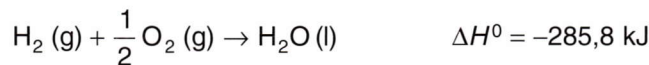
Se ha comprobado que esta cantidad de calor depende del *estado físico* de los reactivos y de los productos. Por eso, se ve necesario establecer por convenio un **estado físico estándar** para las sustancias, de modo que para cada reacción resulte un valor constante de ΔH , al que denominaremos *entalpía estándar de reacción*, ΔH^0 .

La **entalpía estándar de reacción**, ΔH^0 , es la variación de entalpía en una reacción en que los reactivos en **estado estándar** se transforman en productos en **estado estándar**.

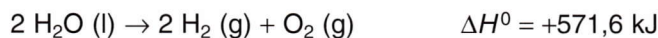
Las **ecuaciones termoquímicas** reflejan el *estado físico* de las sustancias y la *entalpía de reacción*. Por ejemplo:



Estos cambios de entalpía corresponden a las ecuaciones *tal como están formuladas*. Como la entalpía es una *propiedad extensiva*, si multiplicamos todos los términos de la ecuación por un mismo factor, ΔH^0 también queda multiplicada por él. Así, tendremos:



Por otra parte, si se invierten los dos miembros de una ecuación termoquímica, la variación de entalpía, ΔH^0 , mantiene su valor absoluto pero cambia de signo. En el caso de la reacción que nos ocupa:



La síntesis de un mol de agua líquida desprende una cantidad de energía igual a la necesaria para descomponerlo.

Entalpía estándar de formación

La variación de entalpía que se produce durante las reacciones expresa la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos. Es decir:

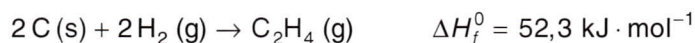
$$\Delta H_{\text{reacción}} = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

Ahora bien, como no es posible conocer realmente la entalpía de una sustancia determinada, se ha acordado por convenio asignar a cada una un valor constante que recibe el nombre de *entalpía estándar de formación*, ΔH_f^0 (tabla 1).

La **entalpía estándar de formación** de una sustancia, ΔH_f^0 , es la variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en dicho estado, a los que se les asigna la entalpía cero.

La entalpía estándar de formación se mide en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Así, por ejemplo:



ENTALPIAS ESTÁNDAR DE FORMACIÓN

Sustancia	ΔH_f^0 (kJ · mol ⁻¹)
H ₂ O (g)	-241,8
H ₂ O (l)	-285,8
CO (g)	-110,5
CO ₂ (g)	-393,5
C ₂ H ₄ (g)	+52,3
C ₂ H ₆ (g)	-84,7
SO ₂ (g)	-296,1
SO ₃ (g)	-395,2
NH ₃ (g)	-46,3
NO (g)	+90,4
NO ₂ (g)	+33,85
N ₂ O ₄ (g)	+9,66
CaO (s)	-635,6
CaCO ₃ (s)	-1 206,9

Tabla 1.

Entalpía estándar de combustión

Las reacciones de combustión constituyen un importante grupo de reacciones químicas, muchas de las cuales son de gran interés económico y social.

Para poder comparar la eficacia de los distintos *combustibles*, es necesario establecer unas condiciones de referencia. Así, la valoración energética se refiere siempre a la combustión de un mol de sustancia en su estado estándar.

La variación de entalpía en estas condiciones recibe, por convenio, el nombre de *entalpía estándar de combustión* (tabla 2).

La **entalpía estándar de combustión**, o abreviadamente, el **calor de combustión** de una sustancia, es la variación de entalpía que se produce cuando se quema un mol de la sustancia en su estado estándar para obtener los productos correspondientes en dicho estado.

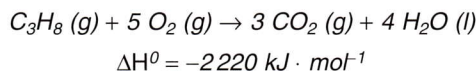
Todas las entalpías de combustión son negativas, como puede observarse en la tabla al margen, ya que toda combustión es exotérmica.

ENTALPÍAS ESTÁNDAR DE COMBUSTIÓN	
Sustancia	ΔH_f^0 (kJ · mol ⁻¹)
Monóxido de carbono, CO (g)	-283
Etanol, C ₂ H ₅ OH (l)	-1 368
Metano, CH ₄ (g)	-890
Carbono, C (grafito)	-394
Acetileno, C ₂ H ₂ (g)	-1 300
Sacarosa C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-5 645
Propano, C ₃ H ₈ (g)	-2 220

Tabla 2.

EJEMPLO 7

Calcula cuántos gramos de propano deben quemarse para producir 700 kJ según la reacción:



— Datos: Energía obtenida: 700 kJ

$$\Delta H^0 = -2220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

— Determinamos la masa molar del C₃H₈ y calculamos la masa necesaria aplicando los factores de conversión oportunos:

$$M(\text{C}_3\text{H}_8) = 3 \cdot 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 8 \cdot 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 44,094 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masa de C}_3\text{H}_8 \text{ necesaria} =$$

$$= 700 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{2220 \text{ kJ}} \cdot \frac{44,094 \text{ g}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 13,90 \text{ g}$$

Para obtener 700 kJ es necesario quemar **13,90 g** de propano.

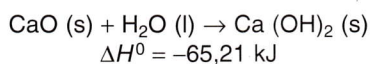
En la página www.renovables.serforem.com/contenido/biomasa.asp se muestra el aprovechamiento energético de la biomasa, gracias a los procesos exotérmicos de combustión que transforman su energía química en energía térmica.

ACTIVIDADES

15. Formula la ecuación de combustión del butano, C₄H₁₀, y calcula cuántos gramos de esta sustancia hay que quemar para producir 350 kJ, sabiendo que su entalpía estándar de combustión es $\Delta H^0 = -2877 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Sol.: 7,07 g

16. Calcula cuánto calor se producirá en condiciones estándar cuando reaccionen totalmente 25 kg de CaO en la reacción denominada *apagado de la cal viva*:



Sol.: 2,91 · 10⁴ kJ

17. Considerando la gasolina como octano puro, C₈H₁₈, calcula el calor producido cuando se quema totalmente 1 L de gasolina en condiciones estándar. (Densidad de la gasolina: 800 kg · m⁻³; calor de combustión del octano: -5471 kJ · mol⁻¹)

Sol.: 3,8 · 10⁴ kJ

18. Formula la reacción de combustión del metano y calcula cuántos kilogramos de este gas deben quemarse en condiciones estándar para producir 2,7 · 10⁶ kJ de calor si se sabe que sólo se aprovecha el 75 % del calor obtenido en la combustión.

Sol.: 64,89 kg

5. Ley de Hess

El carácter de **función de estado** de la entalpía llevó al químico suizo G. H. Hess (1802-1850) a enunciar lo que actualmente se conoce como **ley de Hess**:



Si una reacción puede producirse en varias etapas, reales o teóricas, su **variación de entalpía** es igual a la **suma de las entalpías de reacción** de estas reacciones intermedias.

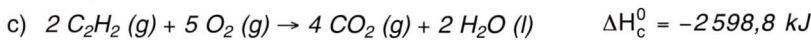
Así, si una reacción **a** puede considerarse como suma de otras reacciones **b, c, d**, etc., se cumplirá:

$$\Delta H_a = \Delta H_b + \Delta H_c + \Delta H_d + \dots$$

En la práctica, antes de llevar a cabo esta suma de reacciones para obtener la expresión de la reacción directa, a menudo es necesario introducir coeficientes apropiados o invertir el sentido de alguna reacción.

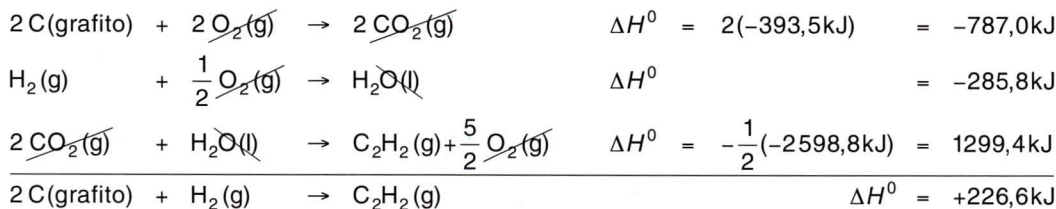
EJEMPLO 8

La reacción de síntesis del acetileno, C_2H_2 , es: $2 C (\text{grafito}) + H_2 (g) \rightarrow C_2H_2 (g)$. Calcula su variación de entalpía a partir de las siguientes ecuaciones:



— Necesitamos obtener una ecuación que contenga sólo C y H_2 en el primer miembro y C_2H_2 en el segundo, por lo que es preciso eliminar O_2 , CO_2 y H_2O . Dicha ecuación puede obtenerse a partir del algoritmo: $2 \cdot a + b - \frac{1}{2} \cdot c$

Llevamos a cabo las operaciones indicadas y sumamos las ecuaciones intermedias y sus entalpías:



La variación de entalpía de la reacción es de **+226,6 kJ**.

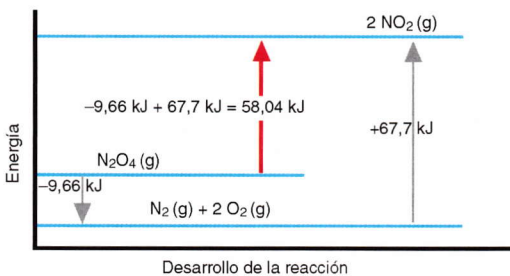
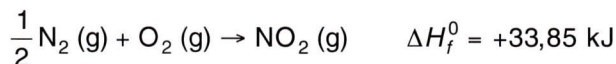
Cálculo de la entalpía estándar de reacción a partir de las entalpías estándar de formación

El conocimiento del valor de las entalpías estándar de formación, ΔH_f^0 , de las sustancias que intervienen en una reacción química permite calcular la entalpía estándar de la citada reacción, ΔH^0 .

Para comprobarlo, veamos un caso concreto: la descomposición del $N_2O_4 (g)$ en $NO_2 (g)$.



Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la formación de las dos sustancias que intervienen son, respectivamente, las siguientes:



Si multiplicamos la segunda y correspondiente



Como se ve en los res de las e

Generalizando podemos de

ΔH

donde m y r



La entalpía de las reacciones de los componentes

EJEMPLO 9

La reacción de síntesis de la urea y su entalpía estándar de formación

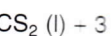
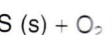
— Datos:

— Aplicamos

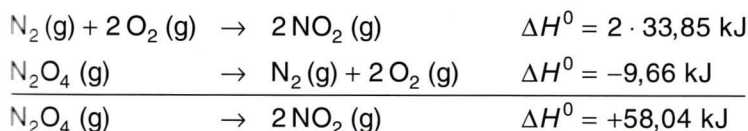
La entalpía estándar

ACTIVIDAD

19. Calcula la entalpía estándar de síntesis de la urea a partir de sus elementos, S (s), a



Si multiplicamos por 2 la primera ecuación, invertimos el sentido de la segunda y sumamos las ecuaciones que resultan, obtendremos la que corresponde al proceso de descomposición del N_2O_4 (g).



Como se ve, el valor de la entalpía de reacción depende de los valores de las entalpías de formación según la expresión siguiente:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = 2 \cdot \Delta H_f^0 \text{ productos} - \Delta H_f^0 \text{ reactivos}$$

Generalizando esta conclusión para cualquier otra reacción química, podemos decir:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0 \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^0 \text{ reactivos}$$

donde m y n representan los coeficientes de reactivos y productos.

→ **La entalpía estándar de una reacción, ΔH^0 , es igual a la suma de las entalpías molares estándar de formación de los productos menos la suma de las entalpías molares estándar de formación de los reactivos, multiplicadas, respectivamente, por los coeficientes estequiométricos que figuren en la ecuación ajustada.**

FIJATE

La *variación de entalpía* para que un sistema evolucione desde un estado inicial a un estado final *es independiente de la trayectoria seguida*.

Esto quiere decir que si una reacción puede llevarse a cabo de modo directo o bien a través de varias reacciones intermedias, la variación de entalpía tiene el mismo valor en un caso y en el otro.

Lo mismo ocurre al subir una montaña: la diferencia de altura entre la base y la cima es la misma, cualquiera que sea el camino elegido para llegar a ella.

Además, no es necesario que las reacciones intermedias puedan llevarse a cabo en la realidad. Sólo se requiere que, al ser incluidas en la secuencia de reacciones, permitan obtener la reacción directa mediante suma algebraica.

EJEMPLO 9

La reacción de oxidación catalítica del amoníaco es el punto de partida para la obtención industrial del ácido nítrico y sucede según la ecuación: $4 NH_3(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 6 H_2O(l) + 4 NO(g)$. Calcula la entalpía estándar de esta reacción utilizando los datos de la tabla de entalpías estándar de formación.

— Datos: $\Delta H_f^0 [NH_3(g)] = -46,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta H_f^0 [O_2(g)] = 0$ $\Delta H_f^0 [H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^0 [NO(g)] = +90,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

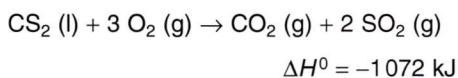
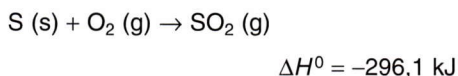
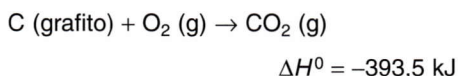
— Aplicamos la expresión $\Delta H_{\text{reacción}}^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0 \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^0 \text{ reactivos} =$

$$\begin{aligned} &= 6 \Delta H_f^0 [H_2O(l)] + 4 \Delta H_f^0 [NO(g)] - 4 \Delta H_f^0 [NH_3(g)] - 5 \Delta H_f^0 [O_2(g)] = \\ &= 6 \text{ mol} \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 4 \text{ mol} \cdot 90,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 4 \text{ mol} \left(-46,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 0 = -1168 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La entalpía estándar de la reacción es $\Delta H^0 = -1168 \text{ kJ}$.

ACTIVIDADES

19. Calcula la entalpía estándar de la reacción de síntesis del disulfuro de carbono, $CS_2(l)$, a partir de sus elementos, C (grafito), y azufre, S (s), a partir de estos datos:

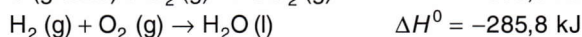
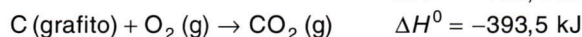
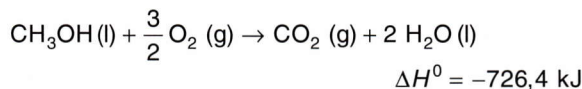


Sol.: 86,3 kJ

20. Formula la reacción de descomposición del $CaCO_3(s)$ y calcula la entalpía estándar a partir de los datos de las entalpías de formación.

Sol.: +177,8 kJ

21. Formula la reacción de síntesis de un mol de metanol, $CH_3OH(l)$, y calcula la entalpía de la reacción a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Sol.: -238,7 kJ

RECUERDA

La **entalpía de enlace** de una molécula *diatómica*, también llamada energía de enlace, es la variación de entalpía que se produce cuando se disocia un mol de moléculas en estado gaseoso en átomos en este mismo estado. Se mide en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ejemplo: $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cl}(\text{g})$

$$\Delta H = 242,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La energía de los enlaces presentes en moléculas *poliatómicas* es un valor promedio obtenido a partir de diversas moléculas diferentes.

ENTALPÍAS MEDIAS DE ENLACE

Enlace	$\Delta H (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H—H	436,4
O=O	498,7
Cl—Cl	242,7
H—Cl	431,9
O—H	460
C—C	347
C=C	620
C≡C	812
C—O	351
C=O	745
C—H	414
Br—Br	192,5
F—F	150,6
Br—F	197

6. Entalpía de enlace

Los cálculos que se llevan a cabo con entalpías estándar de reacción nos revelan que los valores de estas entalpías son sumamente *variados*. Así, las reacciones **exotérmicas** tienen una ΔH^0 *negativa*, mientras que las **endotérmicas** la tienen *positiva*. Tanto en un caso como en otro, el valor absoluto de ΔH en unas reacciones es *muy grande* y en otras, *muy pequeño*.

La causa radica en la mayor o menor *estabilidad* de las moléculas de los reactivos y de los productos y, por tanto, en la *energía de los enlaces* que se rompen y se forman durante la reacción.

Cálculo de la entalpía estándar de reacción a partir de las entalpías de enlace

Teniendo en cuenta que la ruptura de enlaces supone un *consumo* de energía y la *formación* de enlaces comporta un *desprendimiento* de energía, podemos deducir que la **variación de entalpía** en una reacción depende de la *energía consumida* por un lado y la *desprendida* por otro.

Estas energías consumidas y desprendidas se expresan mediante entalpías de enlaces, por lo que:

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum m \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$



La **entalpía estándar** en una reacción química es igual a la **diferencia** entre la **suma de las entalpías de los enlaces que se rompen** en los reactivos y la **suma de las entalpías de los enlaces que se forman** en los productos.

Es evidente que una reacción será energéticamente más favorable cuanto menor sea la suma de la entalpía de los enlaces rotos y mayor la suma de la entalpía de los enlaces formados.

Los valores obtenidos para la entalpía de reacción a partir de las entalpías de enlace son sólo *valores aproximados*, ya que las entalpías de enlace son *valores promedio* de enlaces de diferentes moléculas.

EJEMPLO 10

Calcula la entalpía estándar de la reacción de combustión del gas hidrógeno, según la ecuación siguiente, a partir de los datos que aparecen en la tabla de entalpías de enlace: $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

— Datos: $\Delta H_{\text{H-H}} = 436,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta H_{\text{O=O}} = 498,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta H_{\text{O-H}} = 460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

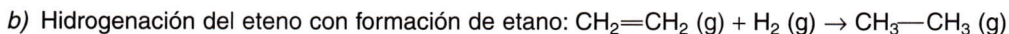
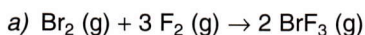
— Aplicamos la expresión: $\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum m \cdot \Delta H_{\text{e. rotos}} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{e. formados}}$

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{\text{reacción}} &= 2 \cdot \Delta H_{\text{H-H}} + \Delta H_{\text{O=O}} - 4 \cdot \Delta H_{\text{O-H}} = \\ &= 2 \cdot 436,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 498,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 4 \cdot 460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -468,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La entalpía estándar para esta reacción es $\Delta H^0 = -468,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

ACTIVIDADES

22. Utilizando los valores de las entalpías de enlace que aparecen en la tabla, determina con carácter aproximado la entalpía estándar de cada una de las reacciones siguientes:



Sol.: $-537,7 \text{ kJ}$, $-118,6 \text{ kJ}$, $-1015,9 \text{ kJ}$.

7. Ent

En los pr
important
orden o e
función de



La des
Cuando un
característ
pasa al es
y pasa a g

Decimos e
provocan u
En términos
sordena y
unos ejemp

— La reacc
pía del s

— Por el co
se transf
la entropi

Variación de

Si un sistema
entropía S_0 , a
tidad de calor
cular la variac

$$\Delta S = S -$$

Esta magnitud

En los proces

EJEMPLO 11

Calcula la var
mol de hielo a
presión extern

Calor de fusión
que el proces

— Datos: m

— Determinar
rio para fun

7. Entropía

En los procesos en los que se producen cambios de estado ocurren importantes cambios en el interior de las sustancias. Para medir el orden o el desorden interior de una sustancia se introduce una nueva función de estado: la *entropía*.

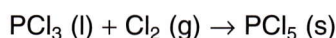
La **entropía, S** , es una **función de estado** que mide el grado de **desorden** molecular de los sistemas.

Cuando una sustancia en estado *sólido* funde, pierde su *ordenación* característica donde cada partícula ocupa su posición determinada y pasa al estado *líquido*, *más desordenado*. Si posteriormente hierve y pasa a *gas*, aumenta, en mayor medida, el desorden.

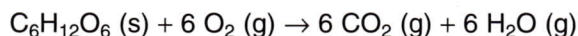
Decimos entonces que los cambios de estado, desde sólido a gas, provocan un **aumento de la entropía** del sistema.

En términos generales, la entropía **aumenta** cuando el sistema *se desordena* y **disminuye** cuando *aumenta el orden* molecular. Veamos unos ejemplos:

— La reacción de un líquido y un gas para producir un sólido: la entropía del sistema disminuye ya que aumenta su orden molecular.



— Por el contrario, en la siguiente reacción de combustión un sólido se transforma en gas, hay un aumento del desorden y, por tanto, de la entropía del sistema.



Variación de la entropía en los procesos químicos

Si un sistema evoluciona **reversiblemente** desde un estado inicial con entropía S_0 , a un estado final con entropía S , intercambiando cierta cantidad de calor Q con su entorno a temperatura constante, se puede calcular la variación de entropía, ΔS , del proceso mediante la expresión:

$$\Delta S = S - S_0 = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

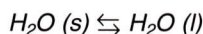
Q_{rev} = calor intercambiado reversiblemente
 T = temperatura absoluta

Esta magnitud se mide en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

En los procesos **irreversibles**, en cambio, se cumple que $\Delta S > \frac{Q_{\text{irrev}}}{T}$.

EJEMPLO 11

Calcula la variación de entropía que experimenta un mol de hielo al fundir a la temperatura de 0°C y a la presión externa de 1 atm , según la ecuación:



Calor de fusión del hielo, $L_F = 334\,400 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Supón que el proceso de fusión del hielo es reversible.

— Datos: $m = 1 \text{ mol H}_2\text{O} = 18 \text{ g} = 0,018 \text{ kg}$

$$L_F = 334\,400 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

— Determinaremos, en primer lugar, el calor necesario para fundir un mol de agua.

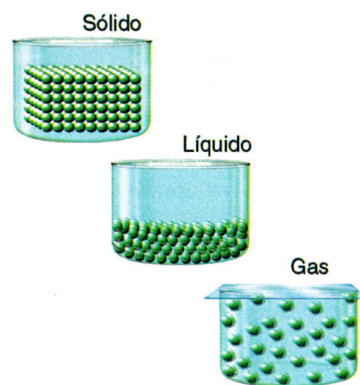
$$L_F = 334\,400 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \cdot \frac{0,018 \text{ kg}}{1 \text{ mol}} = 6019,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

— A partir de este dato calculamos la variación de entropía del proceso:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{6019,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = 22,05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La variación de entropía correspondiente a la fusión de un mol de hielo es:

$$\Delta S = 22,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



La ordenación de las partículas en un sólido es mayor que en un líquido y ésta, a su vez, mayor que en un gas.

Entropía y reacciones reversibles

La entropía es una **función de estado** y, por lo tanto, no depende del camino seguido sino de los estados inicial y final del sistema. Es decir:

$$(S - S_0)_{\text{reversible}} = (S - S_0)_{\text{irreversible}}$$

La diferencia entre un proceso reversible y otro irreversible radica en que el valor del *calor intercambiado* a una temperatura dada en el proceso irreversible es menor que en el caso de ser reversible el proceso. Así pues:

$$Q_{\text{irreversible}} < Q_{\text{reversible}}$$

ENTROPÍAS MOLARES ESTÁNDAR	
Sustancia	S° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
H ₂ O (g)	188,7
H ₂ O (l)	69,9
H ₂ O (s)	43,2
H ₂ (g)	131
N ₂ (g)	192
Cl ₂ (g)	223
O ₂ (g)	205
S (s)	31,9
Cu (s)	33,3
HCl (g)	187
CO ₂ (g)	213,6
SO ₂ (g)	248,5
CH ₄ (g)	186,19
NH ₃ (g)	193
CaO (s)	39,8
CaCO ₃ (s)	92,9
MgCO ₃ (s)	65,69
MgO (s)	26,78
CuO (s)	43,5

■ Tabla 3.

Entropía molar estándar

A diferencia de la energía interna o de la entalpía, es posible conocer el valor de la entropía de una sustancia a una temperatura y presión determinadas.

→ **Entropía molar estándar, S°** , de una sustancia es la entropía de un mol de ésta a la presión de 1 atm y a la temperatura de 25 °C.

Para su determinación se toma como referencia el cero absoluto, 0 K, ya que, según afirma el **tercer principio de la termodinámica**:

→ **La entropía de una sustancia cristalina pura, con ordenamiento perfecto, es nula en el cero absoluto.**

Como puedes ver en la tabla 3, todas las entropías molares estándar son **positivas** y se miden en J · mol⁻¹ · K⁻¹.

El uso de las entropías molares estándar nos permite calcular la variación de entropía en un proceso físico, como el cambio de estado del agua en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 12

Calcula el cambio de entropía estándar de 100 g de agua cuando se congela a 0 °C. Utiliza los datos de la tabla.

— Datos: S° [H₂O (s)] = 43,2 J · mol⁻¹ · K⁻¹

S° [H₂O (l)] = 69,9 J · mol⁻¹ · K⁻¹

— Determinaremos, en primer lugar, la variación de la entropía molar y calcularemos la que corresponde a 100 g de agua:

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= S^{\circ} [\text{H}_2\text{O (s)}] - S^{\circ} [\text{H}_2\text{O (l)}] = \\ &= (43,2 - 69,9 \text{ J}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -26,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S^{\circ} &= 100 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \left(-26,7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = -148,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

La variación de entropía es $\Delta S^{\circ} = -148,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Hay una disminución de la entropía, como corresponde a la formación de un sólido, con mayor ordenamiento molecular que el líquido.

ACTIVIDADES

23. Compara las parejas de sustancias e indica cuál tiene mayor entropía en cada caso. Justifica tu respuesta.
- Un mol de I₂ (s) o un mol de I₂ (g).
 - Un mol de H₂O (g) o un mol de H₂O (l).
24. Razona si en cada uno de los procesos que se señalan a continuación hay aumento o disminución de la entropía:
- La solidificación del mercurio líquido a -39 °C.
 - La disolución de cloruro de sodio en agua.

25. El carbono-diamante tiene menor entropía que el carbono-grafito. Explica a qué se debe este hecho.
26. Calcula el cambio de entropía en el proceso etanol (l) → etanol (g), supuesto éste reversible, sabiendo que el calor molar de vaporización del etanol a 25 °C es 36,4 kJ · mol⁻¹.
- Si la entropía estándar del etanol líquido es 161 J · mol⁻¹ · K⁻¹, calcula la entropía estándar del vapor de etanol.

Sol.: 122 J · mol⁻¹ · K⁻¹; 283 J · mol⁻¹ · K⁻¹

Entropía e

Como ocurre con la entropía en terminarse los productos.

Para ello, se calcula la entalpía de

También aquí se calcula los ductos.

→ La variación de entropía es igual a la de los ductos reactivos menos la de los productos estequiométricos.

EJEMPLO 13

A partir de los datos de las reacciones

a) Datos: S°

S°

S°

— Aplicamos

$\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}}$

$\sum n \cdot S^{\circ}_{\text{productos}}$

+ 1 mol · S°

+ 1 mol · S°

$\sum m \cdot S^{\circ}_{\text{reactivos}}$

= 1 mol · S°

$\Delta S^{\circ} = 253,4$

Al descomponerse el etanol y CO₂ (g), hay un aumento de entropía porque se ha formado CO₂.

ACTIVIDADES

27. Calcula la variación de entropía en las reacciones en condiciones estándar:
- H₂ (g) + Cl₂ (g) → 2 HCl (g)
 - S (s) + O₂ (g) → SO₂ (g)
 - MgCO₃ (s) → MgO (s) + CO₂ (g)

Entropía estándar de reacción

Como ocurre con la entalpía estándar de reacción, la variación de la entropía en una reacción química en condiciones estándar puede determinarse a partir de las entropías molares estándar de reactivos y productos.

Para ello, se emplea un algoritmo similar al utilizado para calcular la entalpía de reacción.

$$\Delta S_{\text{reacción}}^0 = \sum n \cdot S_{\text{productos}}^0 - \sum m \cdot S_{\text{reactivos}}^0$$

También aquí, m y n representan los coeficientes de reactivos y productos.

→ La **variación de la entropía estándar en una reacción, ΔS^0** , es igual a la suma de las entropías molares estándar de los productos menos la suma de las entropías molares estándar de los reactivos, multiplicadas, respectivamente, por los coeficientes estequiométricos que figuren en la ecuación ajustada.

EJEMPLO 13

A partir de los datos de la tabla de entropías molares estándar, calcula la variación de entropía que tiene lugar en las reacciones siguientes: a) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$; b) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$.

a) Datos: $S^0[\text{CaCO}_3(\text{s})] = 92,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $S^0[\text{CaO}(\text{s})] = 39,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $S^0[\text{CO}_2(\text{g})] = 213,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

— Aplicamos la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{reacción}}^0 &= \sum n \cdot \Delta S_{\text{productos}}^0 - \sum m \cdot \Delta S_{\text{reactivos}}^0 \\ \sum n \cdot S_{\text{productos}}^0 &= 1 \text{ mol} \cdot S^0[\text{CaO}(\text{s})] + \\ &+ 1 \text{ mol} \cdot S^0[\text{CO}_2(\text{g})] = 1 \text{ mol} \cdot 39,8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + \\ &+ 1 \text{ mol} \cdot 213,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 253,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \sum m \cdot S_{\text{reactivos}}^0 &= 1 \text{ mol} \cdot S^0[\text{CaCO}_3(\text{s})] = \\ &= 1 \text{ mol} \cdot 92,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 92,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S^0 = 253,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 92,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 160,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Al descomponerse 1 mol de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ en $\text{CaO}(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$, hay un **aumento** de entropía de **160,5 J · K⁻¹**. El desorden del sistema ha aumentado porque se ha formado una sustancia gaseosa: el CO_2 .

b) Datos: $S^0[\text{N}_2(\text{g})] = 192 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $S^0[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $S^0[\text{NH}_3(\text{g})] = 193 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

— Aplicamos la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{reacción}}^0 &= \sum n \cdot \Delta S_{\text{productos}}^0 - \sum m \cdot \Delta S_{\text{reactivos}}^0 \\ \sum n \cdot \Delta S_{\text{productos}}^0 &= 2 \text{ mol} \cdot S^0[\text{NH}_3(\text{g})] = \\ &= 2 \text{ mol} \cdot 193 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 386 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum m \cdot S_{\text{react.}}^0 &= 1 \text{ mol} \cdot S^0[\text{N}_2(\text{g})] + 3 \text{ mol} \cdot S^0[\text{H}_2(\text{g})] = \\ &= 1 \text{ mol} \cdot 192 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 3 \text{ mol} \cdot 131 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \\ &= 585 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S^0 = 386 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 585 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -199 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

En la síntesis del amoníaco hay una **disminución** de la entropía de **-199 J · K⁻¹**. Esto significa que el producto está menos desordenado que los reactivos.

Segundo principio de la termodinámica

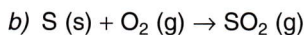
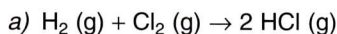
Hace referencia a la modificación del grado de *desorden del universo* como consecuencia de los procesos que tienen lugar en él, según sean *espontáneos* (irreversibles) o de *equilibrio* (reversibles).

Se enuncia del modo siguiente:

La entropía del universo **aumenta** en un proceso espontáneo y **se mantiene constante** en un proceso que se encuentra en equilibrio.

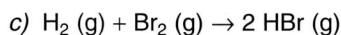
ACTIVIDADES

27. Calcula la variación de entropía en las siguientes reacciones en condiciones estándar:



Sol.: 20 J · K⁻¹; 11,6 J · K⁻¹; 174,7 J · K⁻¹

28. Predice si en cada una de las siguientes reacciones hay aumento o disminución de entropía:



J. W. GIBBS

Físico estadounidense (1839-1903), profesor de la Universidad de Yale (EE.UU.). Se le considera como uno de los fundadores de la termodinámica.

Sus investigaciones sobre esta materia se publicaron entre 1876 y 1878 en los anales de la Academia de Ciencias de Connecticut, su ciudad natal, pero no fueron divulgadas en Europa hasta 1890, gracias al químico alemán Ostwald.

En esta fecha ya se habían obtenido los principales avances en termodinámica, pero se reconoció a Gibbs la prioridad de sus descubrimientos.

ENERGÍAS LIBRES ESTÁNDAR DE FORMACIÓN

Sustancia	ΔG_f^0 (kJ · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
H ₂ O (l)	-237,2
H ₂ O (g)	-228,6
CO ₂ (g)	-394,4
CH ₄ (g)	-50,8
MgO (s)	-569,6
NO (s)	+86,7
C ₂ H ₂ (g)	209,2
SO ₂ (g)	-300,4
SO ₃ (g)	-370,4

Tabla 4.

8. Energía libre

La relación entre la variación de entalpía de un proceso, ΔH , y la variación de entropía que tiene lugar en él, ΔS , se establece mediante una nueva función de estado denominada **entalpía libre**, **energía libre de Gibbs**, o simplemente, **energía libre**, **G**. Se trata de una variable *extensiva* que se mide en unidades de energía y cuyo valor viene dado por:

$$G = H - TS$$

La energía libre G no puede medirse experimentalmente pero es posible conocer la **variación de energía libre** en un proceso, ΔG . La expresión de esta variación a presión y temperatura constantes recibe el nombre de **ecuación de Gibbs-Helmholtz**: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

La variación de energía libre, ΔG , expresa la diferencia entre la *variación total de la entalpía*, ΔH , y la *variación de entalpía* consecuencia de la reorganización de los átomos, no aprovechable para realizar trabajo, $T \Delta S$. Es, por tanto, una medida de la *entalpía realmente disponible*. De ahí su nombre de **energía libre**.

Energía libre estándar de formación

La **energía libre estándar de formación** de un compuesto, ΔG_f^0 , es la variación de energía libre que tiene lugar cuando se sintetiza un mol de compuesto a partir de sus elementos **en estado estándar**.

Por convenio, *la energía libre de los elementos en condiciones estándar*, es decir, en su forma pura más estable a la presión de 1 atm y la temperatura de 25 °C, es **cero**.

Energía libre estándar de reacción

La **energía libre estándar de reacción**, ΔG^0 , es la variación de energía libre en una reacción en que los reactivos en **estado estándar** se transforman en productos en **estado estándar**.

Se puede determinar si conocemos los datos de la energía libre de formación de las sustancias que intervienen en ella.

$$\Delta G_{\text{reacción}}^0 = \sum n \cdot \Delta G_f^0 \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta G_f^0 \text{ reactivos}$$

La **variación de la energía libre estándar de una reacción**, ΔG^0 , es igual a la suma de las energías libres de formación de los productos menos la suma de las energías libres de formación de los reactivos, multiplicadas, respectivamente, por los coeficientes estequiométricos que figuren en la ecuación ajustada.

EJEMPLO 14

Calcula la variación de energía libre estándar para la reacción de combustión del metano gas, CH₄, utilizando los datos de la tabla de energías libres estándar de formación: CH₄ (g) + 2 O₂ (g) → CO₂ (g) + 2 H₂O (l)

— Datos: ΔG_f^0 [CH₄ (g)] = -50,8 kJ · mol⁻¹; ΔG_f^0 [CO₂ (g)] = -394,4 kJ · mol⁻¹; ΔG_f^0 [H₂O (l)] = -237,2 kJ · mol⁻¹

— Aplicamos la expresión: $\Delta G_{\text{reacción}}^0 = \sum n \cdot \Delta G_f^0 \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta G_f^0 \text{ reactivos}$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^0 = 1 \text{ mol} \left(-394,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 2 \text{ mol} \left(-237,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 1 \text{ mol} \left(-50,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = 818 \text{ kJ}$$

La combustión de un mol de metano se produce con una variación de energía libre de **-818 kJ**.

8.1. Va

Una inte
criterio q
puede ox

Para det
ción de
proceso

Si consid
criterio de

- Procest
- Procest
neos.

Pero este
que hay a
suceden
evaporaci
la reacción
amonio:



La variaci
espontane

Los proces

- Si $\Delta G < 0$
- Si $\Delta G > 0$
- Si $\Delta G = 0$

Basándono
ciones de e
cesos en c
en el cuadr

ΔH	ΔS
< 0	> 0
> 0	< 0
< 0	< 0
> 0	> 0

3.1. Variación de energía libre y espontaneidad

Una interesante cuestión termodinámica es averiguar si existe algún criterio general que permita conocer si un proceso físico o químico puede ocurrir espontáneamente o no.

Para determinarlo, vamos a analizar la *variación de entalpía*, la *variación de entropía* y la *variación de energía libre* que tienen lugar en un proceso químico determinado.

Variación de entalpía	Variación de entropía
<p>Si consideramos la variación de entalpía como criterio de espontaneidad:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Procesos <i>exotérmicos</i> ($\Delta H < 0$): espontáneos. • Procesos <i>endotérmicos</i> ($\Delta H > 0$): no espontáneos. <p>Pero este criterio <i>no tiene validez general</i>, ya que hay <i>abundantes procesos endotérmicos que suceden espontáneamente</i>. Es el caso de la evaporación del agua a temperatura ambiente o la reacción de descomposición del carbonato de amonio:</p> $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 (\text{s}) + \text{NH}_3 (\text{g})$	<p>Si tomamos la variación de la entropía como criterio de espontaneidad:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Serían espontáneos los procesos en que <i>aumenta la entropía</i> ($\Delta S > 0$). • No serían espontáneos aquéllos en que disminuye la entropía ($\Delta S < 0$). <p>Este criterio <i>tampoco tiene validez general</i>, ya que hay <i>procesos espontáneos en los que disminuye la entropía</i>, es decir, aumenta el orden molecular. Por ejemplo, la cristalización de un compuesto iónico disuelto y disociado en el agua o la reacción entre el cloruro de hidrógeno y el amoníaco:</p> $\text{HCl} (\text{g}) + \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s})$

Variación de energía libre

La variación de la energía libre, ΔG , proporciona un criterio de **validez general** que permite conocer fácilmente la espontaneidad o no espontaneidad de un proceso cuando éste se produce a presión y temperatura constantes.

Los procesos **espontáneos** son aquéllos en los que hay **disminución de la energía libre** ($\Delta G < 0$).

- Si $\Delta G < 0$, el proceso es *espontáneo*.
- Si $\Delta G > 0$, el proceso no es espontáneo. En consecuencia, *el proceso inverso será espontáneo*.
- Si $\Delta G = 0$, se trata de un sistema en *equilibrio*.

Basándonos en que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, y teniendo en cuenta las variaciones de *entalpía*, *entropía* y *energía libre*, podemos agrupar los procesos en **cuatro casos posibles**, cuya espontaneidad viene reflejada en el cuadro siguiente:

ΔH	ΔS	Descripción del proceso	Temp.	ΔG	Espontaneidad	Ejemplo
< 0	> 0	Exotérmico y produce desorden	Cualquiera	$\Delta G < 0$	Espontáneo	$2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$
> 0	< 0	Endotérmico y produce orden	Cualquiera	$\Delta G > 0$	No espontáneo	$\text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$
< 0	< 0	Exotérmico y produce orden	Baja	$ \Delta H > T \Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$	Espontáneo	$\text{HCl} (\text{g}) + \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s})$
			Alta	$ \Delta H < T \Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$	No espontáneo	
> 0	> 0	Endotérmico y produce desorden	Baja	$ \Delta H > T \Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$	No espontáneo	$\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$
			Alta	$ \Delta H < T \Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$	Espontáneo	

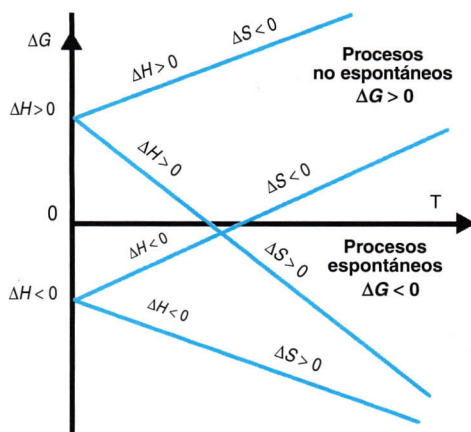
Aditividad de las energías libres

Como sucede con las entalpías de reacción, las energías libres de reacción también son aditivas.

Esto significa que podemos proceder con ellas de modo semejante al que utilizamos en la ley de Hess para las entalpías.

Por lo tanto, si una reacción puede obtenerse por suma de otras reacciones, su energía libre se obtiene efectuando la suma de las energías libres de las reacciones parciales.

Podemos representar gráficamente las condiciones de espontaneidad de un proceso.



Espontaneidad y velocidad de una reacción

Es importante tener en cuenta que, aunque para determinado proceso ΔG sea negativa, por lo que será espontáneo, *este hecho no indica nada acerca de la velocidad del proceso*.

Por ejemplo, una mezcla de propano y oxígeno puede permanecer sin reaccionar prácticamente de forma indefinida, a pesar de que, como se puede comprobar, la reacción es espontánea.

EJEMPLO 15

Calcula a qué temperatura será espontánea la reacción de descomposición del carbonato de calcio, según la reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, sabiendo que, para esta reacción, $\Delta H^0 = +177,8 \text{ kJ}$ y $\Delta S^0 = 160,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

— Calculamos la energía libre estándar para la reacción dada:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = 177,8 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 160,5 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = +129,97 \text{ kJ}$$

— Como la reacción no es espontánea a 25°C , ya que $\Delta G > 0$, determinamos a qué temperatura se cumplirá que $\Delta G^0 = 0$:

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

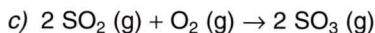
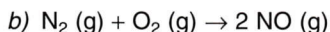
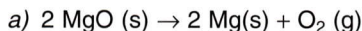
Suponemos que ΔH^0 y ΔS^0 no varían significativamente con la temperatura.

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{177,8 \text{ kJ}}{0,1605 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 1107,8 \text{ K} = (1107,8 - 273)^\circ\text{C} = 834,8^\circ\text{C}$$

A partir de $834,8^\circ\text{C}$, ΔG resultará negativo y la reacción será espontánea.

ACTIVIDADES

29. Calcula la variación de energía libre estándar para las siguientes reacciones a partir de las energías libres de formación de reactivos y productos. Razona si son o no espontáneas.



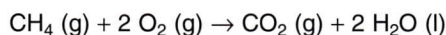
Sol.: 1139 kJ; 173,4 kJ; -140 kJ

30. En la reacción: $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$, se sabe que $\Delta S^0 = -130 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ y $\Delta H^0 = -125,5 \text{ kJ}$.

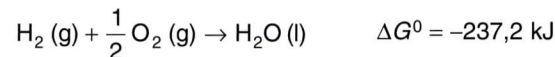
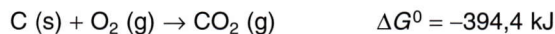
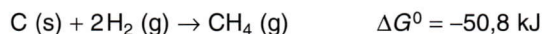
Calcula la variación de energía libre estándar para dicha reacción e indica si es espontánea.

Sol.: -86,8 kJ

31. Calcula la energía libre estándar de la reacción de combustión del metano:



Para ello dispones de los siguientes datos:



Sol.: -818 kJ

32. Para la reacción estándar: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{ C}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2 \text{ CO}(\text{g})$, se sabe que $\Delta H^0 = +32,9 \text{ kJ}$ y $\Delta S^0 = 226,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Calcula a partir de qué temperatura la reacción es espontánea.

Sol.: 145 K

Generando frío y calor a partir de reacciones químicas

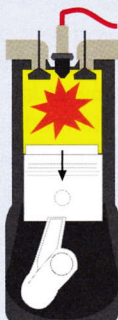
En toda reacción química se libera o se absorbe energía en forma de calor.

Cuando esta energía se libera va a parar al entorno, provocando un aumento de temperatura del mismo. Si, por el contrario, la reacción absorbe energía, la tomará de su entorno y éste sufrirá un descenso de temperatura. Así pues, podemos decir que las reacciones químicas generan calor o frío. Veamos algunos ejemplos.

Un calor cotidiano

Una reacción química que diariamente se realiza en el mundo millones de veces es la **combustión** que se produce en el motor de los vehículos.

Esta reacción se manifiesta en la explosión en un cilindro del motor y la liberación de energía en forma de calor. Este calor expande los gases de combustión, desplaza el pistón y pone en movimiento al vehículo.



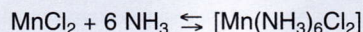
La energía de la reacción química se ha convertido en calor que, a su vez, se ha transformado en trabajo mecánico.

Bombas de frío/calor

La mayoría de los métodos de producción de frío están basados en la extracción de calor mediante la absorción del mismo por un fluido, el **refrigerante**, que lo utiliza a su vez y de manera espontánea para cambiar de estado de agregación, como la evaporación, fusión, sublimación, etc., cambios que tienen lugar a bajas temperaturas.

También se puede refrigerar aprovechando el intercambio energético de las reacciones químicas: es lo que se conoce como **refrigeración termoquímica**.

Este sistema se basa en reacciones reversibles entre un sólido y un gas. Uno de los pares de sustancias que se utilizan en este tipo de sistemas es el formado por el cloruro de manganeso, $MnCl_2$, y el amoníaco, NH_3 :



En este tipo de reacciones se basan algunos tipos de **bomba de calor**.



Al ser un proceso reversible, en un sentido será **endotérmico**, produciendo **frío**, y en el otro será **exotérmico**, con producción de **calor**.

Frío y calor instantáneos

A veces necesitamos hielo y no disponemos de una nevera o congelador cercanos. Ciertos procesos endotérmicos pueden ayudarnos a solucionar el problema. Es el caso de las **bolsas de frío instantáneo**.

El producto consta de una bolsa que contiene otra bolsa en su interior. La exterior contiene agua y la interior, nitrato de amonio. Cuando se golpea el paquete, se rompe la bolsa interior y el nitrato de amonio se disuelve en el agua de la bolsa exterior dando lugar a una reacción endotérmica.



La reacción absorbe el calor del entorno y baja rápidamente la temperatura del paquete. Este tipo de bolsas es muy utilizado en sustitución del hielo como primer auxilio en lesiones deportivas o para enfriar bebidas.

De manera similar funcionan las **bolsas de calor instantáneo**. En este caso la sustancia es cloruro de calcio o sulfato de magnesio. Además de la aplicación terapéutica, también se emplea para calentar botes de bebidas (café, chocolate, té, sopas, etc.) o latas de conservas.

RESUMEN

- La **termodinámica** es la ciencia que trata de los cambios de energía que se producen en los procesos físicos y químicos.
- Un **sistema termodinámico** es una parte del universo que separamos arbitrariamente del resto mediante límites definidos, reales o ficticios, para hacerla objeto de alguna investigación.
- Dependiendo de su capacidad de intercambio con el entorno, los sistemas se clasifican en *abierto* (pueden intercambiar materia y energía), *cerrado* (pueden intercambiar energía, pero no materia) o *aislado* (no pueden intercambiar ni materia ni energía).
- Las **variables** o **propiedades termodinámicas** de un sistema son las magnitudes utilizadas para describirlo sin ambigüedad. Pueden ser *extensivas* o *intensivas*.
 - **Extensivas:** su valor *depende* de la cantidad de materia que contiene el sistema.
 - **Intensivas:** su valor *no depende* de la cantidad de materia del sistema.
- Las **funciones de estado** son las variables termodinámicas cuyo valor sólo depende del **estado** actual del sistema y no del procedimiento por el que el sistema llegó a dicho estado.
- Un **proceso termodinámico** es una transformación en la que un sistema intercambia energía con su entorno, pasando desde un **estado inicial** de equilibrio a otro **estado final** de equilibrio.
- El **equilibrio termodinámico** de un sistema se alcanza cuando éste no presenta tendencia alguna a realizar cambios en sus propiedades.
- Los procesos termodinámicos pueden ser **reversibles** o **irreversibles**, según la posibilidad de invertir el sentido de la transformación mediante cambios infinitesimales en los valores de las variables.
- **Primer principio de la termodinámica: la variación de energía interna, ΔU ,** de un sistema es igual a la suma del **calor, Q ,** intercambiado entre el sistema y su entorno, y el **trabajo, W ,** realizado por el sistema o sobre éste.

$$\Delta U = Q + W$$
- **Convenio de signos:**
 - El flujo de calor y el de trabajo desde el entorno *hacia el sistema* se consideran **positivos:** $Q > 0$ y $W > 0$.
 - El flujo de calor y el de trabajo *desde el sistema* hacia el entorno se consideran **negativos:** $Q < 0$ y $W < 0$.
- Procesos **isotérmicos**, $\Delta T = 0$. El calor intercambiado entre el sistema y el entorno es igual al trabajo desarrollado por él o sobre él. $Q = -W$
- Procesos **adiabáticos**, $Q = 0$. La variación de energía interna del sistema es igual al trabajo desarrollado por él o sobre él. $\Delta U = W$

- Procesos **isocóricos**, $\Delta V = 0$. El **calor a volumen constante, Q_v ,** intercambiado por un sistema es igual a la variación de su energía interna, ΔU . $\Delta U = Q_v$
- Procesos **isobáricos**, $p = \text{cte}$. El **calor a presión constante, Q_p ,** intercambiado por un sistema es igual a la variación de su entalpía, ΔH .

$$Q_p = (U + pV) - (U_0 + pV_0) = H - H_0 = \Delta H$$

El término $U + pV$ recibe el nombre de **entalpía, H** .

- La **entalpía estándar de reacción, ΔH^0 ,** es la variación de entalpía en una reacción en que los reactivos en estado estándar se transforman en productos en estado estándar.
- La **entalpía estándar de formación** de una sustancia, ΔH_f^0 , es la variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en dicho estado, a los que se les asigna la entalpía cero.
- **Ley de Hess:** si una reacción puede realizarse en varias etapas, reales o teóricas, su variación de entalpía es igual a la suma de las entalpías de reacción de estas reacciones intermedias.
- Cálculo de la entalpía estándar de reacción a partir de las entalpías estándar de formación:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0 \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^0 \text{ reactivos}$$
- Cálculo de la entalpía estándar de reacción a partir de las entalpías de enlace:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = \sum m \cdot \Delta H_{\text{enl. rotos}} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{enl. formados}}$$
- La **entropía, S ,** es una función de estado que mide el grado de desorden molecular de los sistemas. En términos generales, la entropía **aumenta** cuando el sistema *se desordena* y **disminuye** cuando *aumenta el orden* molecular.
- **Segundo principio de la termodinámica:** la entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio.
- **Entropía molar estándar, S^0 ,** de una sustancia es la entropía de un mol de ésta a la presión de 1 atm y a la temperatura de 25 °C.
- **Entropía estándar de reacción:**

$$\Delta S_{\text{reacción}}^0 = \sum n \cdot \Delta S_{\text{productos}}^0 - \sum m \cdot \Delta S_{\text{reactivos}}^0$$
- **Tercer principio de la termodinámica:** la entropía de una sustancia cristalina pura, con ordenamiento perfecto, es nula en el cero absoluto.
- **Energía libre, G .**

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

- Si $\Delta G < 0$, el proceso es *espontáneo*.
- Si $\Delta G > 0$, el proceso no es espontáneo. En consecuencia, *el proceso inverso será espontáneo*.
- Si $\Delta G = 0$, se trata de un sistema en *equilibrio*.

Calcula

Para ello

- H_2SO_4
- $2 H_2 (g)$
- H_2SO_4

La reacción

Resolvemos



La entalpía e

Calcula la ent

tos C (grafito)

- C (grafito)
- $S (s) + O_2$
- $CS_2 (l) + 3$

La reacción de

ciones dadas.

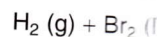
Llevamos a ca



La entalpía est

33. Calcula la ent

Utiliza las sig



34. Calcula la ent

