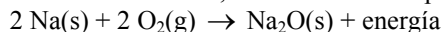


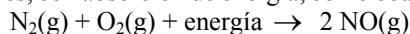
## 1. TERMOQUÍMICA

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Las reacciones químicas son procesos de transformación de unas sustancias en otras. Estos procesos suelen ir acompañados de intercambios energéticos con el medio ambiente, unas veces con desprendimiento de energía, como ocurre en la reacción del sodio metálico con el oxígeno:



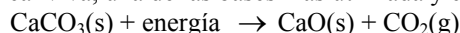
y en otras ocasiones, con absorción de energía, como ocurre en la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno para dar monóxido de nitrógeno:



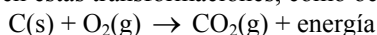
Generalmente, la energía se absorbe o se desprende en forma de calor, aunque también puede intercambiarse en forma de energía mecánica, eléctrica e incluso luminosa.

### ¿Por qué al producirse las reacciones químicas tienen lugar estos intercambios energéticos? ¿qué interés tiene su estudio?

Algunas veces mediante una reacción química queremos conseguir una determinada sustancia de interés; por ejemplo, cuando el carbonato de calcio se descompone, obtenemos cal viva, una de las bases más utilizada y común:



Otras, queremos aprovechar la energía liberada en estas transformaciones, como ocurre en el caso de la combustión del carbón:



### ¿Cómo podemos medir la cantidad de energía absorbida o liberada en una reacción? ¿De qué factores depende el valor de esta energía?

Cuando estudiamos la combustión del octano de la gasolina, observamos que se forma dióxido de carbono y agua, pero el dióxido de carbono y agua no forman octano. **¿Por qué al combinar dos sustancias, en unas ocasiones, se produce una reacción química y en otras no?, es decir, ¿por qué algunas reacciones se producen espontáneamente, y otras no?**

Como veremos, los procesos químicos buscan alcanzar siempre el estado de mínima energía o máxima estabilidad, y el estado de máximo desorden. Estos dos factores, que determinan si el proceso se produce espontáneamente o no, a veces, entran en competencia.

### ¿Qué es el desorden? ¿Cómo se mide? ¿Cómo está relacionado con otras propiedades de la materia?

Como vemos, el estudio de los procesos químicos requiere algo más que una descripción cuantitativa de los reactivos y productos que intervienen en la reacción. La determinación de la cantidad de energía puesta en juego en una transformación química, o la explicación de su carácter espontáneo, constituyen algunas de las cuestiones que analizaremos en la presente unidad.

### INTRODUCCIÓN.

Todas las reacciones químicas van acompañadas de absorción o desprendimiento de energía. Estas manifestaciones, indican que las sustancias iniciales y las sustancias finales tienen contenidos energéticos diferentes. Como en una reacción tiene lugar la ruptura de ciertos enlaces y la formación de otros nuevos, el balance total de energía indica si la energía liberada en la formación de los nuevos enlaces es superior o inferior a la energía aportada para romperlos. Por tanto, necesitamos tener en cuenta los cambios energéticos que acompañan a las reacciones químicas para completar nuestro conocimiento sobre ellas.

La lentitud con la que transcurren ciertos procesos químicos, hace que los cambios energéticos que les acompañan no sean siempre fáciles de observar. Un ejemplo es la corrosión del hierro:  $2 \text{Fe(s)} + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + \text{energía}$  el proceso desprende gran cantidad de energía, pero ocurre tan lentamente que no se aprecia.

La parte de la química que se ocupa de los cambios de energía (generalmente en forma de calor), que acompañan a los procesos químicos, se denomina *Termoquímica*. La termoquímica forma parte de una disciplina más general llamada *Termodinámica*, que estudia las relaciones entre el calor y otras clases de energía, así como el uso eficiente de los recursos energéticos.

La Termodinámica trabaja únicamente con las propiedades macroscópicas de la materia (propiedades observables), sin realizar suposiciones acerca de su estructura atómica. Esta rama de la Ciencia, que nace a mitad del siglo XIX, se basa en dos principios:

- La energía del Universo es constante.
- El desorden del Universo está aumentando continuamente.

### 1.1. SISTEMAS QUÍMICOS. MAGNITUDES TERMODINÁMICAS

La energía en el Universo se mantiene constante, aunque puede variar su distribución entre las diferentes partes. Por ello, desde un punto de vista energético, solemos distinguir entre:

- La parte del Universo que separamos del resto para su estudio, mediante paredes reales o imaginarias, llamada *sistema termodinámico*.
- La zona del Universo que queda fuera del sistema escogido, llamada *entorno* o *medio ambiente*.

Los sistemas termodinámicos pueden realizar intercambios de materia y energía con el medio. Atendiendo a este hecho, se clasifican en:

- *Sistemas abiertos*: cuando hay intercambio de materia y energía, en forma de calor o trabajo, con el exterior.
- *Sistemas cerrados*: si intercambian energía con el medio ambiente, pero no materia.
- *Sistemas aislados*: cuando no realizan intercambio de materia ni de energía con el entorno.

En un sistema químico abierto o cerrado, siempre hay una transferencia de energía con el medio. Atendiendo a este hecho, el proceso se denomina:

- *Exotérmico*: si el sistema cede energía al medio.  $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{energía}$
- *Endotérmico*: si el sistema absorbe energía del medio.  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{energía} \rightarrow \text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g})$

También los sistemas químicos se pueden clasificar según el número de fases o estado de agregación que presentan, Así hablamos de:

- *Sistemas homogéneos*: si están formados por una sola fase.  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI(g)}$
- *Sistemas heterogéneos*: si se hallan constituidos por más de una fase.  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$

### 1.1.1 Magnitudes y transformaciones termodinámicas.

Una vez elegido el sistema y sus límites, definimos el *estado de equilibrio termodinámico* de un sistema mediante una serie de propiedades macroscópicas observables y medibles, llamadas *variables termodinámicas*. La definición de estas magnitudes permite que cualquier otro miembro de la comunidad científica reconstruya las condiciones de un sistema en todos sus detalles.

Estas variables pueden clasificarse en extensivas e intensivas:

- *Variables intensivas*: son aquellas magnitudes que no dependen de la cantidad de materia, y su valor se puede determinar en cualquier punto del sistema. Por ejemplo, la temperatura, la presión, la concentración o la densidad.

- *Variables extensivas*: son aquellas que dependen de la cantidad de materia, y su valor no se puede definir en cualquier punto del sistema. Por ejemplo, la masa, el volumen o el calor.

Entre las variables termodinámicas, denominamos *funciones o variables de estado*, a aquellas magnitudes que sirven para describir el estado de un sistema termodinámico. Las funciones de estado tienen un valor definido para cada estado, y se caracterizan porque una variación en ellas sólo depende del estado inicial y final, y no de cómo se lleve a cabo el proceso.

Las funciones de estado están relacionadas entre sí mediante una ecuación, llamada *ecuación de estado*. Por ejemplo, para una determinada cantidad de un gas ideal, la presión, el volumen, y la temperatura no son independientes entre sí; sino que están relacionadas por la ecuación general de los gases ideales:  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

En este caso, el estado del sistema formado por un número de moles determinado, se especifica mediante los valores de dos de las funciones de estado; por ejemplo la P y la T, ya que de esta forma el valor de la tercera queda fijado:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

Cuando las magnitudes que definen el estado de un sistema varían, decimos que el sistema sufre un *proceso o transformación termodinámica*. Estas transformaciones pueden ser:

- *Reversibles*: cuando se realizan a través de una serie continua de estados de equilibrio, en los cuales las funciones de estado tienen valores uniformes y constantes en todo el sistema, de tal modo que en cualquier momento, tanto el sistema como el medio exterior pueden volver a sus estados iniciales mediante un cambio infinitesimal.

- *Irreversibles*: cuando el sistema cambia de forma rápida, de manera que no puede restablecerse el equilibrio con su entorno mediante un cambio infinitesimal.

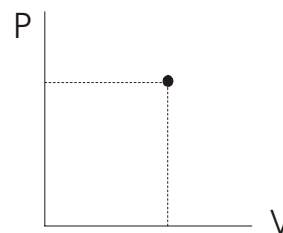
La Termodinámica sólo estudia los estados de equilibrio en los cuales las funciones de estado poseen valores uniformes y constantes en todo el sistema.

Los procesos que sufre un sistema también pueden clasificarse atendiendo a qué magnitudes permanecen constantes durante la transformación. Así, tendremos procesos:

- Isobáricos (P= cte)    - Isotérmicos (T = cte)
- Isocóricos (V= cte)    - Adiabáticos (sin transferencia de calor)

#### Diagramas P-V:

Son muy útiles para estudiar la evolución de un sistema. Sobre una gráfica, se representan los valores de P y V (T queda fijado por la ecuación de estado). Así, a cada estado del sistema corresponde un punto en la gráfica. Una transformación que sufra el sistema viene representada por una línea que indica los distintos estados por los que pasa.



## 1.2. ENERGÍA, TRABAJO Y CALOR.

El desarrollo de la Termodinámica no se llevó a cabo hasta que se diferenciaron y clarificaron algunos conceptos tan complejos como los de energía, trabajo, y calor. Esto no ocurrió hasta mediados del siglo XIX.

### 1.2.1 Energía interna (U)

En nuestra vida diaria, utilizamos con frecuencia la palabra energía, pero **¿Qué significado tiene realmente?**

La *energía* se define como: “Cualquier propiedad que se puede producir a partir de trabajo, o convertirse en éste” o “Capacidad de un sistema para producir cambios en sí mismos o en otros sistemas.”

Cualquier sistema químico, a una presión y temperatura dadas, posee:

- Una cantidad de energía mecánica (energía cinética y energía potencial) que es medible macroscópicamente.
- Una cantidad de energía almacenada en su interior debido a su composición química y su temperatura, que llamamos *energía interna*.

La *energía interna*, *U*, es una propiedad característica del estado en que se encuentra un sistema químico, y equivale a la totalidad de la energía cinética y potencial de las partículas que lo constituyen: moléculas, átomos, electrones y núcleos. Es, por ello:

- Una función de estado, ya que sólo depende del estado inicial y final, y no de la forma en que el sistema pasa de un estado a otro.
- Una variable extensiva, porque depende del número de partículas, es decir, de la masa del sistema.

Como es imposible medir todas las energías cinéticas y potenciales de las partículas que constituyen un sistema, no podemos calcular el valor de su energía interna. La Termodinámica no estudia el origen de la energía interna; sólo estudia las variaciones ( $\Delta U = U_f - U_i$ ) que en ella se producen como consecuencia de las transformaciones físicas y químicas que sufre un sistema.

Si un sistema experimenta una transformación, varía la cantidad de energía que posee. Esta variación, que se produce mediante un intercambio entre el sistema y el entorno, puede tener lugar en forma de trabajo o en forma de calor.

### 1.2.2 TRABAJO (W).

El *trabajo*,  $W$ , es la energía transmitida mediante un proceso mecánico (un desplazamiento al aplicar una fuerza) entre un sistema y sus alrededores. Matemáticamente, el trabajo se define como el producto escalar del vector fuerza aplicado a un cuerpo por el vector desplazamiento realizado por su punto de aplicación:  $W = \vec{F} \cdot \Delta\vec{r} = F \cdot \Delta r \cdot \cos \alpha$

Una de las formas mediante la cual un sistema puede realizar trabajo sobre sus alrededores es la expansión de un gas encerrado en un cilindro contra una fuerza externa constante.

El gas realiza trabajo cuando se expande, y desplaza un pistón, esto ocurre si la presión del gas es mayor que la presión externa,  $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$ . La expansión se da hasta que ambas presiones (ambas fuerzas) se igualan:  $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} \Rightarrow F_{\text{int}} = F_{\text{ext}}$

Existen dos criterios aceptados para calcular el trabajo. Considerar el realizado por la fuerza interior ( $W$  realizado por el sistema) o por la fuerza exterior ( $W$  realizado contra el sistema). Ambos trabajos son iguales y con signo contrario.

<b>W realizado por el sistema (<math>W_{\text{int}}</math>)</b>	<b>W realizado contra el sistema (<math>W_{\text{ext}}</math>)</b>
En este caso, considerando una fuerza constante: $W = \vec{F} \cdot \Delta\vec{r} = F_{\text{int}} \cdot \Delta r \cdot \cos 0^\circ = F_{\text{int}} \cdot \Delta r =$ $= P_{\text{int}} \cdot S \cdot \Delta r = P_{\text{int}} \cdot \Delta V$ $W_{\text{int}} = P_{\text{int}} \cdot \Delta V$	Al igual que antes, $F_{\text{ext}}$ es constante: $W = \vec{F} \cdot \Delta\vec{r} = F_{\text{ext}} \cdot \Delta r \cdot \cos 180^\circ = -F_{\text{ext}} \cdot \Delta r =$ $= -P_{\text{ext}} \cdot S \cdot \Delta r = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$ $W_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$

Puede usarse cualquiera de los dos criterios. A partir de ahora, en el presente tema usaremos el segundo: consideraremos como trabajo el realizado contra el sistema por una fuerza (presión) externa. Esto se hace por coherencia con lo tratado en 1º de Bachillerato, donde calculábamos trabajos realizados por fuerzas exteriores que actúan sobre los cuerpos.

De esta forma: Un trabajo positivo (realizado contra el sistema, compresión) aumenta su energía interna.  
Un trabajo negativo (realizado por el sistema, expansión) disminuye su energía interna.

A diferencia de la energía interna, el trabajo no es una función de estado, pues no está asociado a un estado concreto del sistema, sino que depende de la forma en que se realiza el proceso. (Un sistema no posee trabajo, posee energía. El trabajo es una transferencia de energía durante el proceso)

### 1.2.3 CALOR (Q).

Existe otra forma, además del trabajo, mediante la cual un sistema intercambia energía con el medio. Esta nueva forma es el *calor*,  $Q$ , que se define como la energía que se transfiere de un sistema a otro como consecuencia de una diferencia de temperatura. El calor fluye, bien por contacto directo, o bien por medio de una radiación, desde un cuerpo con más temperatura a otro con menos, hasta que la temperatura de ambos se iguala.

Al igual que el trabajo, el calor no es una función de estado, pues no es una propiedad del sistema, sino que depende de la forma en la que se realiza el proceso, es decir, de cómo el sistema pasa del estado inicial al final.

#### Unidades de U, Q, W:

S.I.: Julio (J)

Otras:

caloría (cal) = 4,18 J

ergio (erg) =  $10^{-7}$  J

kW·h =  $3,6 \cdot 10^6$  J

atm·l = 101,29 J

Criterio usado para el calor:  $Q > 0 \rightarrow$  calor absorbido  $\rightarrow$  el sistema aumenta su energía interna.  
 $Q < 0 \rightarrow$  calor desprendido  $\rightarrow$  el sistema disminuye su energía interna.

### 1.2.4. EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

Diversos hechos experimentales, realizados entre 1830 y 1850, pusieron de manifiesto la equivalencia y conservación de todas las formas de energía. Esta situación permitió, entre otros a Julius. R. Mayer y a James P. Joule enunciar el *principio de conservación de la energía*: “La energía total del universo es constante” o “En un sistema aislado, la energía total permanece constante”. Matemáticamente:

$$\Delta U_{\text{sist. aislado}} = 0$$

Si el sistema es cerrado (no intercambia materia pero sí puede intercambiar energía), se cumple que:

$$\Delta U_{\text{universo}} = \Delta U_{\text{sistema}} + \Delta U_{\text{entorno}} = 0 \Rightarrow \Delta U_{\text{sistema}} = -\Delta U_{\text{entorno}}$$

es decir: “La energía ni se crea ni se destruye, sólo se transfiere entre un sistema cerrado y su entorno”.

Este principio no se demuestra, sino que se deduce de nuestra experiencia cotidiana y del conocimiento adquirido sobre el comportamiento de la materia. Su validez ha sido contrastada repetidamente, sin que, hasta el momento, ningún fenómeno lo pueda contradecir.

El *primer principio de la termodinámica* no es más que otra forma de expresar el principio de conservación de la energía. En química, un sistema (por ejemplo, un matraz o un vaso de precipitados en el que se produce una reacción) puede intercambiar energía con el medio que lo rodea: recibiendo o cediendo calor, realizando un trabajo de expansión o de compresión.

#### ¿Qué ocurre si a un sistema cerrado le comunicamos energía en forma de calor?

Según el principio de conservación de la energía: cuando un sistema recibe calor, una parte se gasta en realizar un trabajo de expansión y el resto se almacena en forma de energía interna. Este enunciado constituye la *primera ley de la Termodinámica*. Si expresamos este razonamiento en forma matemática, y tenemos en cuenta el criterio de signos establecido por la I.U.P.A.C, llegamos a la ecuación:

$$Q = \Delta U - W$$

Esta ley se puede formular también mediante el siguiente enunciado: el calor absorbido por el sistema más el trabajo realizado contra el sistema es igual al aumento de energía interna del sistema. Cuya expresión matemática es:

$$\Delta U = Q + W$$

EJERCICIOS PROPUESTOS (Apdo 1.2.4):

1.- Halla la variación de energía interna para 1 mol de un gas que absorbe 150 J de calor y se expande irreversiblemente, contra una presión de una atmósfera, desde un volumen inicial de 10 litros hasta un volumen final de 25 litros. (Dato:  $R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l/mol}\cdot\text{K} = 1,986 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ )  
(Sol:  $-1369,5 \text{ J}$ )

2.- Un gas que toma energía del medio en forma de calor, se expansiona contra una presión constante de 0,9 atm, desde un volumen inicial de 3 litros hasta un volumen final de 4,5 litros, y aumenta su energía interna en 312,4 J. ¿Qué cantidad de calor ha recibido? (Sol:  $Q = 450 \text{ J}$ .)

3.- Indica si son verdaderas o falsas las siguientes proposiciones:

- Un sistema gaseoso que toma calor del medio y además se comprime, nunca puede disminuir su energía interna.
- Un sistema puede realizar un trabajo contra el exterior mayor que la energía en forma de calor que le suministramos, y además, aumenta su energía interna.
- El calor no es una función de estado, porque depende de cómo el sistema haya evolucionado en un determinado proceso.

### 1.3. TRANSFORMACIONES QUÍMICAS.

La variación de energía interna sólo depende de la naturaleza química y del estado de los reactivos y productos. La energía interna es una función de estado, mientras que el calor y el trabajo no lo son ya que dependen del camino seguido por la transformación. **¿Cómo podemos medir la variación de energía interna de una reacción química?**

El calor que interviene en una reacción química depende de la forma en que el proceso se realiza. Esta limitación desaparece si el proceso se efectúa bien a volumen constante, o bien a presión constante.

#### 1.3.1 Calor de reacción a volumen constante.

Muchas de las reacciones que llevamos a cabo en el laboratorio, tienen lugar entre líquidos y en algunas ocasiones entre sólidos; en estos casos, la variación de volumen es nula, o muy pequeña. Cuando trabajamos con reacciones en las que intervienen gases, la variación de volumen también puede ser cero, si se realizan en recipientes indeformables y herméticamente cerrados.

**Si la reacción transcurre a volumen constante, ¿qué expresión toma, en este caso, la variación de energía interna?**

Cuando la transformación ocurre a volumen constante (*proceso isócoro*), no hay variación de volumen,  $\Delta V = 0$ , y por tanto, no existe trabajo de expansión:  $W = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V = 0$

en este caso, el primer principio de la termodinámica queda:  $\Delta U = Q + W = Q$

Si llamamos *calor de reacción a volumen constante*,  $Q_V$ , al calor intercambiado cuando la reacción se produce en estas condiciones, se cumple que:

$$\Delta U = Q_V$$

El calor absorbido o desprendido por el sistema a volumen constante es igual al incremento de su energía interna. Por tanto,  $Q_V$ , al igual que U, es una función de estado. De acuerdo con ello, para medir la variación de energía interna asociada a una reacción química, sólo necesitamos realizar la reacción en un recipiente cerrado a volumen constante, y medir el calor absorbido o desprendido en el transcurso de la misma.

#### 1.3.2. Calor de reacción a presión constante.

Las reacciones químicas transcurren, habitualmente, en recipientes abiertos: vasos de precipitados, matraces o tubos de ensayo; en ellos, el volumen puede variar, pero la presión permanece constante (generalmente a la presión atmosférica).

**Si la reacción transcurre a presión constante, ¿qué expresión toma, en este caso, el calor de reacción?**

Cuando la transformación ocurre a  $P = \text{constante}$  (*proceso isóbaro*), se cumple que:

$$Q = \Delta U - W = \Delta U - (-P \cdot \Delta V) = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Si desarrollamos la expresión y agrupamos términos, obtenemos que:

$$Q = (U_2 - U_1) + P \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

Para estudiar el calor de reacción a presión constante, podemos introducir una nueva variable termodinámica, llamada **entalpía (H)**, cuyo valor puede expresarse precisamente como:  $H = U + P \cdot V$

De este modo, vemos que el calor absorbido o desprendido a presión constante,  $Q_P$ , puede calcularse como

$$Q_P = H_2 - H_1 \rightarrow Q_P = \Delta H$$

- La entalpía es una función de estado, ya que en cualquier transformación, U, P y V son funciones de estado. La entalpía es además una propiedad extensiva del sistema porque, al igual que la energía interna, depende de la masa del mismo.

- El calor absorbido o desprendido por el sistema a presión constante es igual al incremento de entalpía. Por tanto,  $Q_P$ , al igual que H, es una función de estado.

- El valor absoluto de la entalpía de un sistema en un estado determinado, igual que ocurre con la energía interna, no se puede calcular. Sólo podemos medir la variación de entalpía que acompaña a un determinado proceso.

#### 1.3.3. Medida del calor de reacción.

El *calor de reacción* es la cantidad de energía absorbida o cedida por el sistema durante una reacción química que transcurre en unas determinadas condiciones. **¿Cómo podemos calcular experimentalmente este calor?**

El cálculo del calor transferido por una reacción química, con gran exactitud, resulta ser uno de los procesos experimentales más complicados. De forma aproximada, se puede hallar indirectamente, a partir de la variación de temperatura que sufre una masa conocida de las sustancias que reaccionan, por medio de la expresión:

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

donde  $c_e$  es una constante que depende del medio que intercambia calor con el sistema, llamada *capacidad calorífica específica*, o *calor específico* (cantidad de calor que absorbe un gramo de una sustancia para aumentar su temperatura 1°C).

La medida experimental del calor de reacción se realiza en un aparato denominado *calorímetro*, fabricado de un material aislante, por lo cual, la cantidad de calor transferida al exterior es muy pequeña. Debido a ello, el calor cedido o absorbido por el sistema es proporcional al incremento de temperatura en el calorímetro.

#### EJERCICIOS PROPUESTOS (Apdo 1.3.3):

1.- Calcula el incremento de energía interna que experimentan 250 ml agua cuando elevamos la temperatura del sistema desde 15°C hasta 25°C. Datos: densidad (H<sub>2</sub>O) líquida = 1g/ml; calor específico del H<sub>2</sub>O líquida = 1 cal/ g ·°C.

(Sol: 2,5 kcal)

2.- Si quemamos 10 g de metano, CH<sub>4</sub>, en exceso de oxígeno, en un calorímetro a presión constante, observamos que 3500 ml de agua pasan de una temperatura de 15°C a 53,20°C. Calcula la entalpía de la reacción correspondiente a la combustión de un mol de metano. Datos:  $c_e$  (H<sub>2</sub>O líquida) = 1cal/g°C; d (H<sub>2</sub>O líquida) = 1 g/mL. (Sol: -213,9 kcal/mol)

#### 1.3.4. Relación entre los calores de reacción.

El calor transferido por un sistema depende de la forma en que el proceso se lleve a cabo. Esta situación cambia si el proceso tiene lugar a volumen constante:  $Q_V = \Delta U$ ; o a presión constante:  $Q_P = \Delta H$ . En ambos casos el calor de reacción es una función de estado, ya que sólo depende del estado inicial y final. Es posible establecer una relación entre la variación de entalpía y la de energía interna utilizando la definición de entalpía:

Para un sistema gaseoso (en el que intervienen gases ideales) que experimenta una transformación:

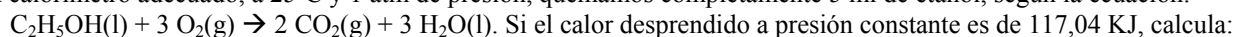
$$H = U + pV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT \Rightarrow Q_P = Q_V + (\Delta n)RT$$

Cuando en el proceso aumenta el número de moles gaseosos  $Q_P > Q_V$

Cuando en el proceso disminuye el número de moles gaseosos  $Q_P < Q_V$

#### EJERCICIOS PROPUESTOS (Apdo. 1.3.4)

1.- En un calorímetro adecuado, a 25°C y 1 atm de presión, quemamos completamente 5 ml de etanol, según la ecuación:



a) La variación de entalpía que acompaña a la combustión de 1 mol de etanol en esas condiciones. (Sol: -1363 KJ / mol)

b) La variación de la energía interna que acompaña a la combustión de 1 mol de etanol en esas condiciones. (Sol: -1360,5 KJ)

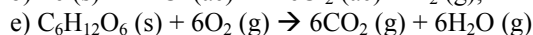
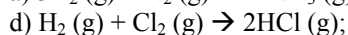
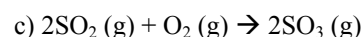
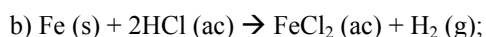
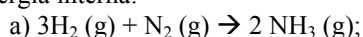
Datos :Densidad del etanol a 25°C= 0,79 g/ml; R = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>

2.- Considera la reacción de combustión del metano gas, CH<sub>4</sub>, para dar CO<sub>2</sub> (g) y H<sub>2</sub>O (l) a 25°C. Calcula la diferencia que existe entre el calor transferido por el sistema a presión constante y el calor transferido a volumen constante.

Dato: R = 8,31 J/molK

(Sol: - 4952,8 J)

3.- Si trabajamos con gases ideales, en cuáles de los siguientes procesos se cumple que la variación de entalpía es igual a la variación de la energía interna:



4.- Si quemamos un gramo de propano, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, a 25°C y presión de 1 atmósfera, se liberan 50,45 KJ. Indica:

a) La entalpía de combustión de 1 mol de propano en esas condiciones.

b) La variación de la energía interna que acompaña a la combustión de 1 mol de propano

(Solución: a)  $\Delta H_{comb} = - 2219,8 \text{ KJ / mol}$ ; b)  $\Delta U = - 2212,4 \text{ KJ}$ )

#### 1.4. ENTALPÍA. VARIACIONES DE ENTALPÍA EN REACCIONES QUÍMICAS

Hemos definido la entalpía como una función de estado que se calcula como  $H = U + P \cdot V$ . La variación de entalpía en un proceso coincide con el calor cedido o absorbido a presión constante.

La variación de entalpía que acompaña a una reacción se debe a la diferencia entre la cantidad de energía almacenada por los reactivos y la almacenada por los productos:

$$\Delta H_r = H_{PROD} - H_{REACT}$$

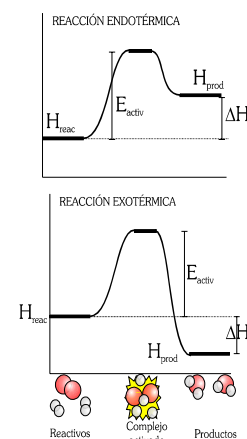
- En un cambio *exotérmico*, el proceso libera calor, luego el incremento de entalpía es negativo:

$$\Delta H_r = H_{PROD} - H_{REACT} < 0 \quad \text{y la entalpía de los productos será menor que la de los reactivos:}$$

- En un cambio *endotérmico*, el proceso absorbe calor, luego el incremento de entalpía es positivo:

$$\Delta H_r = H_{PROD} - H_{REACT} > 0 \quad \text{y la entalpía de los productos será mayor que la de los reactivos}$$

La variación de entalpía de una reacción se puede expresar gráficamente con los denominados *diagramas entálpicos*. Estos diagramas



resultan a veces de gran ayuda para observar los cambios de entalpía. En ellos se representa la variación de entalpía al avanzar la reacción en el tiempo.

#### 1.4.1 Ecuaciones termoquímicas.

Las *ecuaciones termoquímicas* indican no sólo las relaciones entre las masas de las sustancias que intervienen, sino también los cambios de entalpía que acompañan a estos procesos, en unas condiciones de presión y temperatura dadas.

La variación de entalpía que acompaña a la reacción (debidamente ajustada) se coloca a continuación de la ecuación química. Por ejemplo:



(aunque no es lo más apropiado, también podemos encontrarnos el cambio de energía que acompaña a la reacción sumado como si fuera uno de los reactivos (si es endotérmica) o como uno de los productos (si es exotérmica)).

#### EJERCICIOS (Apdo 1.4.1):

1.- Sabiendo que a 25°C y 1 atm de presión, la reacción  $2\text{HgO}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$  tiene  $\Delta H = 181,6 \text{ KJ}$ , calcula :

a) La energía necesaria para descomponer 100 g de óxido. (Sol: 41,84 KJ)

b) El volumen de oxígeno medido a 25 °C y 1 atm, que se produce al calentar una determinada cantidad de HgO que consume 418KJ. (Sol: 56,25 L)

2.- El calor de combustión del propano, a 25°C y presión de 1 atmósfera, es - 2220 KJ/mol. Escribe la ecuación termoquímica que representa la reacción que tiene lugar, e indica qué cantidad de energía puede obtenerse de una bombona de 8 Kg de gas de un 75% de riqueza. (Sol: - 302727,3 KJ)

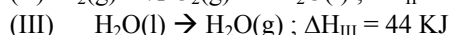
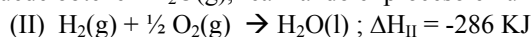
3.- Sabemos que la combustión del carbono en forma de grafito, a la presión de 1 atm y a 25 °C, posee un calor de reacción de - 390 KJ/mol. Calcula la cantidad de oxígeno necesaria para que al reaccionar por completo una masa determinada de C grafito, se obtengan 525 KJ. (Sol: 43,07g de O<sub>2</sub>.)

#### 1.4.2. Ley de Hess.

El oxígeno y el hidrógeno pueden reaccionar directamente formando vapor de agua, según la ecuación:



También se puede obtener H<sub>2</sub>O(g), realizando el proceso en una serie de pasos:



Cuestión: ¿qué consecuencia podemos extraer de las reacciones anteriores?

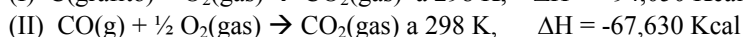
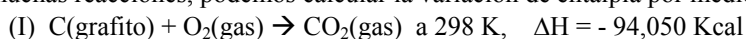
Con experiencias semejantes a ésta, Germain.H. Hess estableció en 1840 la llamada *ley de Hess*:

**La variación de entalpía que tiene lugar en una reacción química es siempre la misma, tanto si la reacción se lleva a cabo en una etapa, como si transcurre en varias.**

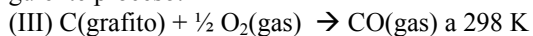
Esta ley es una consecuencia de la propiedad que, como función de estado, poseen tanto la entalpía como la energía interna.

La ley de Hess nos permite combinar algebraicamente: sumar, restar, multiplicar por números, dos o más ecuaciones termoquímicas, y de esta forma calcular los cambios de entalpía de un gran número de reacciones.

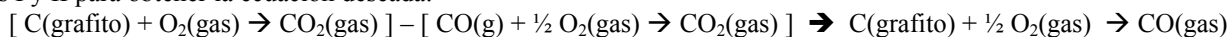
En muchas reacciones, podemos calcular la variación de entalpía por medio de un calorímetro, por ejemplo:



Sin embargo, existen ocasiones en donde la determinación directa de la variación de entalpía presenta dificultades experimentales. Así, para el siguiente proceso:



no se puede medir directamente el calor de reacción, porque es imposible convertir un mol de grafito completamente en CO, sin que se formen cantidades apreciables de CO<sub>2</sub>. En este caso, de acuerdo con la ley de Hess, podemos combinar algebraicamente las ecuaciones químicas I y II para obtener la ecuación deseada:



Las entalpías se restan en la misma forma en que lo hacen las ecuaciones:

$$\Delta H_{\text{(III)}} = \Delta H_{\text{(I)}} - \Delta H_{\text{(II)}} = - 94,050 \text{ Kcal} - (-67,630 \text{ Kcal}) = - 26,420 \text{ Kcal}$$

#### 1.4.3. Entalpía normal o estándar ( $\Delta H^0$ ).

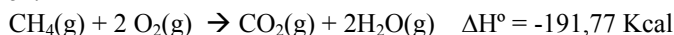
La variación de entalpía que acompaña a un proceso se puede medir, pero es imposible determinar el valor absoluto de la entalpía en un estado determinado. Como la variación de entalpía depende del estado físico de las sustancias que intervienen, de la presión y de la temperatura, es conveniente fijar, con el fin de tabular y comparar las propiedades de los compuestos, las condiciones de presión y temperatura, y asignar a cada sustancia una entalpía absoluta. Para ello, hace falta:

- Definir un estado normal o estándar, que nos permita comparar las variaciones energéticas que acompañan a los distintos procesos químicos, medidos en la mismas condiciones de presión y temperatura.

- Establecer un sistema de referencia, al que asignamos el valor de entalpía cero.

Llamamos *estado normal o estándar* de un elemento o compuesto, a la forma física más estable del elemento o compuesto a la presión de 1 atmósfera y a 25°C de temperatura. Las condiciones estándar se indican añadiendo un superíndice a la variación de entalpía,  $\Delta H^0$ . Así,

la ecuación:

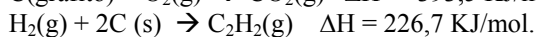
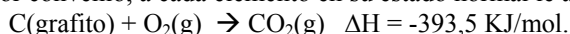


indica que en la combustión de 1 mol de metano, CH<sub>4</sub>, a la presión de 1 atm y 25°C de temperatura, se liberan 191,77 Kcal.

Por convenio, *el valor de entalpía cero* se asigna a la entalpía de un elemento en su estado normal o estándar (1 atmósfera y 25°C).

#### 1.4.4. Entalpía estándar de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ).

Si, por convenio, a cada elemento en su estado normal le asignamos el valor 0:



La variación de entalpía que acompaña a estas reacciones, denominada *entalpía normal o estándar de formación*; se representa por  $\Delta H_f^\circ$ , y se define como: “La cantidad de energía absorbida o desprendida que acompaña a la formación de 1 mol de una sustancia en condiciones normal o estándar, a partir de sus elementos en condiciones estándar”.

Las entalpías de formación nos proporcionan una medida cuantitativa de la estabilidad de un compuesto en relación con sus elementos. Por ejemplo:

- Si la entalpía estándar de formación es negativa, como ocurre en la reacción de formación del dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, la reacción desprende calor, el compuesto es más pobre en energía que sus elementos, y más estable que ellos.

- Si la entalpía estándar de formación es positiva, como ocurre en la reacción de formación del etino, la reacción absorbe calor, el compuesto es más inestable que sus elementos, y su formación sólo puede conseguirse comunicando energía a los reactivos.

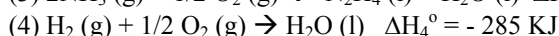
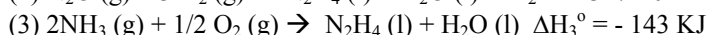
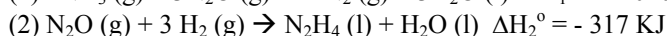
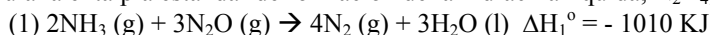
ENERGÍAS ESTÁNDAR DE FORMACIÓN ( $\Delta H_f^\circ$ ) PARA ALGUNAS SUSTANCIAS, EN kJ/mol.

Agua líquida	H <sub>2</sub> O (l)	- 285,8
Agua gas	H <sub>2</sub> O (g)	- 241,8
Fluoruro de hidrógeno	H F (g)	- 268,6
Cloruro de hidrógeno	H Cl (g)	- 92,3
Cloruro de sodio	Na Cl (s)	- 411,0
Óxido de calcio	Ca O (s)	- 635,1
Carbonato de calcio	Ca CO <sub>3</sub> (s)	- 1206,9
Monóxido de carbono	C O (g)	- 110,5
Dióxido de carbono	C O <sub>2</sub> (g)	- 393,5
Amoníaco	NH <sub>3</sub> (g)	- 46,2
Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub> (g)	- 296,1
Trióxido de azufre	SO <sub>3</sub> (g)	- 395,2

Metano	CH <sub>4</sub> (g)	- 74,9
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	- 84,7
Eteno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,3
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	- 103,8
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	- 124,7
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49,0
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (l)	- 277,6
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH (g)	- 487,8
Etino	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,7
Hidróxido de sodio	Na OH (s)	-426
Trióxido de dihierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	- 822,2

#### EJERCICIOS (Apdo 1.4.4):

1.- Calcula la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, a partir de las siguientes reacciones: (Sol: 50,25KJ/mol)



2.- Calcula, a partir de los datos del ejercicio anterior, la variación de entalpía en la reacción de combustión de la hidracina líquida, siendo los productos de reacción nitrógeno molecular y agua líquida. (Solución:  $\Delta H_c^\circ(\text{N}_2\text{H}_4) = - 620,25 \text{ KJ/mol.}$ )

3.- El calor de combustión estándar del ácido acético (l), CH<sub>3</sub>COOH, es -874 KJ / mol. Si las entalpías de formación estándar del CO<sub>2</sub> (g) y del H<sub>2</sub>O (l), son respectivamente - 393,3 y - 285,6 KJ / mol, a) ¿Cuál será la entalpía de formación estándar del ácido acético (l) ?. b) ¿Qué producirá más calor, la combustión de 1 Kg de carbono, o la combustión de 1 Kg de ácido acético?

(Solución: a)  $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = - 483,8 \text{ KJ/mol; b)- } 32775 \text{ KJ y } -14566,7 \text{ KJ. produce más calor la combustión de 1Kg de carbono)}$

#### 1.4.5. Entalpía normal o estándar de reacción.

Es la variación de entalpía asociada a cualquier reacción química.

La aplicación de la ley de Hess nos permite afirmar que:

La entalpía estándar de una reacción cualquiera es igual a la diferencia entre las entalpías estándar de formación de los productos y las entalpías estándar de formación de los reactivos.  $\Delta H_r^\circ = \Sigma(n_p \cdot \Delta H_{f \text{ PROD}}^\circ) - \Sigma(n_R \cdot \Delta H_{f \text{ REAC}}^\circ)$

( $n_p$  y  $n_R$  son los coeficientes estequiométricos (nº de moles) que acompañan a reactivos y productos)

La tabulación de las entalpías estándar de formación de las sustancias, además de servirnos para indicar la estabilidad de un compuesto con relación a sus elementos, nos permite calcular la variación de entalpía de cualquier reacción en la que dichas sustancias intervengan.

**EJERCICIOS (Apdo 1.4.5):**

1.- Las entalpías estándar de formación del CH<sub>4</sub> (g), CO<sub>2</sub> (g) y H<sub>2</sub>O (l) son, respectivamente, -74,9 KJ/mol; -393,5 KJ/mol y -285,8 KJ/mol. Calcula la entalpía estándar de combustión del metano. (Sol: - 890,2 KJ)

2.- Calcula la variación de la entalpía estándar asociada a la reacción: 4 C (s) + 5 H<sub>2</sub> (g) → C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (g) sabiendo que las entalpías estándar de combustión del carbono, hidrógeno y butano son, respectivamente, -94,4 Kcal/mol, -68,6 Kcal/mol y -690,9 Kcal/mol. Comenta el resultado obtenido. (Solución: ΔH<sub>Reacción</sub> = -29,7 Kcal)

3.- a) Define el calor de formación estándar de una sustancia tomando como ejemplo el propano.

b) Los calores de formación se suelen calcular midiendo experimentalmente los correspondientes calores de combustión. Escribe todas las reacciones de combustión necesarias para calcular el calor de formación estándar del propano.

Energías medias de enlace (kJ/mol)	
H – H	436
H – Cl	431
C – Cl	331
Cl – Cl	243
C – H	415
C – C	347
C = C	610
C ≡ C	830
N ≡ N	945
N – H	389
O = O	494
O – O	142
C = O	730
C – O	352
O – H	460

**1.4.6. Entalpía de enlace (energía de enlace) (ΔH<sub>e</sub><sup>o</sup>)**

Energía (entalpía, si es a p = cte) que acompaña a la reacción de rotura de un mol de un determinado enlace entre dos elementos en estado gaseoso.

Ejemplo: en la reacción H<sub>2</sub>(g) → 2 H(g) ΔH<sup>o</sup> = 436 kJ se rompe el enlace H- H. Por cada mol de estos enlaces que se rompe, es necesario suministrar una energía de 436 kJ.

Cada tipo de enlace (C-H, C-C, C=C, C≡C ...) tiene su propia energía. Se trata de valores medios, ya que, por ej en el metano CH<sub>4</sub>, no se necesita la misma energía para romper el primer enlace C-H que para el siguiente. Los cálculos que hagamos con energías de enlace serán aproximados.

Las energías de enlace nos permiten calcular de forma aproximada la entalpía de reacción, cuando no tenemos otra forma de calcularla (falta de datos de ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup>).

$$\Delta H_r^o = \Sigma(\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma(\text{energía de enlaces formados})$$

A la energía necesaria para romper todos los enlaces de un mol de una sustancia se denomina *energía de disociación*.

**EJERCICIOS: (Apdo 1.4.6)**

1.- Calcula, a partir de las energías medias de enlace, la variación de entalpía aproximada que acompaña a la hidrogenación de 1 mol de etileno para dar etano. CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>(g) → CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>(g) (Sol: - 131 kJ)

2.- A partir de los siguientes datos de energía de enlace, calcula:

a) La variación de entalpía de formación del amoníaco gas

b) La variación de energía interna que acompaña al proceso anterior.

(Sol: a) - 40,5 kJ/mol, b) - 38,0 kJ/mol)

3.- Calcula el valor de la entalpía de hidrogenación del acetileno (etino) para dar etano, a partir de las energías medias de enlace.

(ΔH<sub>hidrogenación</sub> = - 305 KJ/mol)

4.- Calcula la energía del enlace H- Cl, a partir de los siguientes datos: ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> (H Cl (g)) = -92,3 kJ/mol; ΔH<sub>dis</sub><sup>o</sup> (H<sub>2</sub> (g)) = 436 KJ/mol;

ΔH<sub>dis</sub><sup>o</sup> (Cl<sub>2</sub> (g)) = 242,6 KJ/mol (Solución: ΔH<sub>enlace</sub> = 431,6 kJ)

**1.5 ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. ENTROPÍA.**

En la naturaleza, hay cambios que tienen lugar espontáneamente, y otros que no. Uno de los objetivos de la Termoquímica es predecir si al mezclar varios reactivos, en unas condiciones de presión, temperatura y concentración, se produce una reacción química o no.

Cuando una reacción tiene lugar por sí sola en unas determinadas condiciones, decimos que es una *reacción espontánea*. Un proceso que ocurre de forma espontánea, no se lleva a cabo en sentido opuesto, a menos que apliquemos energía al sistema.

Sabemos que muchos procesos exotérmicos ocurren espontáneamente (reacción entre ácidos y metales, entre metales alcalinos y agua, oxidaciones...). Todo sistema tiende, en principio, a la mínima energía. Tiende, por tanto, a desprender energía.

Sin embargo, existen procesos endotérmicos que también son espontáneos (fusión del hielo a temperatura ambiente, disolución de nitrato de amonio en agua...) e incluso procesos exotérmicos que no ocurren espontáneamente (combustión del butano, necesita una energía de activación para producirse).

Como consecuencia, parece ser que debemos estudiar algo más que la absorción o desprendimiento de energía (ΔH) para saber si una reacción (o un proceso cualquiera) ocurre espontáneamente en unas determinadas condiciones.

**1.5.1. Entropía**

La variación de entalpía no puede servirnos como criterio único para predecir la espontaneidad de los procesos físicos y químicos, de forma que debe existir otro factor que condicione el carácter espontáneo de una transformación. A mediados del siglo XIX, el físico alemán Rudolf Clausius descubrió experimentalmente que en todo proceso reversible, el cociente entre el calor transferido entre el sistema cerrado y su entorno, y su temperatura absoluta, permanece constante. A este factor se asocia una función de estado llamada *entropía* (S).

$$\frac{Q_{rev}}{T} = cte = \Delta S$$

El cambio de entropía se calcula como el calor transferido en el proceso reversible dividido entre la

temperatura a la que se produce.

Más tarde, Ludwig Boltzmann relacionó la entropía de un sistema con el *grado de desorden* que dicho sistema presenta a nivel atómico; de esta forma, enlazó una propiedad macroscópica, como la entropía, con la estructura de la materia a nivel molecular. Según Boltzmann,



los sistemas desordenados tienen una entropía elevada, mientras que los sistemas ordenados tienen una entropía muy baja. Así, el estado gaseoso es más desordenado que el líquido o que el sólido, correspondiéndole una mayor entropía:  $S_{\text{gas}} > S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$

La entropía es una magnitud termodinámica que sólo depende de factores tales como el número de partículas en juego, o el estado físico de las sustancias; es, por tanto, una función de estado extensiva.

Los siguientes procesos ponen de manifiesto la relación entre la espontaneidad y el aumento del desorden, y por tanto, de la entropía:

a) La fusión del agua, según la Teoría Cinética, es un proceso en el que mediante un aumento de temperatura se rompe la ordenación de las moléculas en el retículo cristalino, permitiendo un mayor grado de libertad o movimiento. En consecuencia, la entropía del sistema aumenta, pues se pasa de un estado ordenado a otro más desordenado.

b) La disolución de una sal en agua es un proceso en el que se rompe, por acción del agua, la estructura iónica ordenada. Los iones hidratados quedan libres en disolución y aumenta, por tanto, el grado de desorden del sistema.

c) La expansión de un gas ideal en el vacío es un proceso en el que se produce un aumento del desorden, y en consecuencia, un aumento de la entropía; el gas pasa de ocupar un volumen  $V$ , a ocupar un volumen mayor,  $V'$ , donde las moléculas están más separadas y se mueven con mayor libertad.

Estos procesos que evolucionan espontáneamente, transcurren bruscamente en una sola etapa, y por tanto, son procesos irreversibles. En general, todas las transformaciones naturales son irreversibles. En todos los casos, para invertir el proceso es necesario efectuar un trabajo. Así, en la expansión de un gas ideal, para devolver el gas al estado inicial es necesario comprimirlo, lo cual requiere un aporte de energía desde el exterior.

Unidades de entropía: En el sistema internacional (S.I.) se mide en J/K (también en kJ/K, o en cal/K)

### 1.5.2. Segundo principio de la termodinámica.

Los procesos espontáneos que pueden tener lugar en la naturaleza son *irreversibles*. Los hechos experimentales descritos permiten enunciar el segundo principio de la Termodinámica:

- La entropía del Universo aumenta en un proceso espontáneo

- Todo sistema aislado evoluciona espontáneamente en el sentido en que aumenta el desorden, es decir, evoluciona espontáneamente para adquirir un estado de entropía máxima.

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema aislado}} = \Delta S_{\text{sistema cerrado}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

Si el proceso que tiene lugar es *reversible*, el Segundo Principio puede enunciarse como:

- En un proceso reversible, la entropía del universo permanece constante.

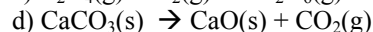
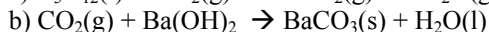
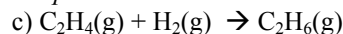
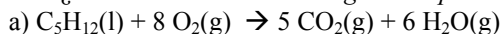
$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema aislado}} = \Delta S_{\text{sistema cerrado}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$$

Entonces, para un sistema aislado siempre se cumple que:

$$\Delta S_{\text{sistema aislado}} = \Delta S_{\text{sistema cerrado}} + \Delta S_{\text{entorno}} \geq 0$$

Como observamos, la segunda ley de la termodinámica no implica que un sistema cerrado no pueda volverse más ordenado. Es posible que el sistema cerrado se ordene, pero al mismo tiempo, el entorno se ha de volver más desordenado, de forma que el desorden del Universo sea mayor o igual que cero. La aplicación experimental de esta expresión presenta serias dificultades, puesto que la variación de entropía del entorno es difícil de medir.

*Cuestión:* ¿En cuál o cuáles de los siguientes procesos aumenta la entropía del sistema?



### 1.5.3. Entropía estándar ( $S^\circ$ )

Igual que ocurre con la entalpía, sólo podemos calcular cambios de entropía ( $\Delta S$ ); de forma que, para tabular y determinar los valores absolutos de la entropía de una sustancia necesitamos:

- Establecer un estado estándar.

- Definir un sistema de referencia de entropía cero

Así, llamamos *entropía estándar*,  $S^\circ$ , de una sustancia a los valores de entropía medidos a 1 atmósfera de presión y a 25°C de temperatura.

Si a un mayor desorden hemos asignado un máximo de entropía, a un mayor orden corresponderá un mínimo de entropía. Siguiendo este razonamiento, establecemos el *tercer principio de la Termodinámica*:

- La entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos puros en el cero absoluto de temperatura, 0 K, es cero.

Este principio nos permite definir un sistema de referencia, y asignar, tanto a los elementos como a los compuestos, valores absolutos de entropía.

### 1.5.4. Entropía estándar de reacción.

El valor de  $\Delta S^\circ$  que acompaña a una reacción química se puede calcular por medio de los valores absolutos de entropía estándar de los reactivos y productos, ya que la entropía es una función de estado.

$$\Delta S^\circ_{\text{Reac}} = \sum(n_p \cdot S^\circ_{f \text{Prod}}) - \sum(n_R \cdot S^\circ_{f \text{Reac}}) \quad \text{donde } n_p \text{ y } n_r \text{ representan el número de moles de reactivos y productos.}$$

EJERCICIOS (Apdo 1.5.4):

1.- Dada la ecuación:  $2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) = 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Razona si a una misma temperatura:

a) El calor desprendido a volumen constante es mayor, menor o igual que el desprendido si la reacción tuviera lugar a presión constante.

b) La entropía en la reacción anterior aumenta o disminuye.

2.- Indica el signo de la variación de entropía en los siguientes procesos, considerados todos a temperatura constante

- $\text{NaCl (s)} \leftrightarrow \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$
- $\text{C}_3\text{H}_6\text{O (l)} + 4 \text{O}_2 \text{(g)} \leftrightarrow 3 \text{CO}_2 \text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{O (l)}$
- $\text{H}_2 \text{(g)} + 2 \text{O}_2 \text{(g)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$
- $\text{CaCO}_3 \text{(s)} \leftrightarrow \text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{(g)}$ .

## 1.6. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. CRITERIO DE ESPONTANEIDAD

### 1.6.1 Energía libre de Gibbs (G)

Junto con la tendencia a alcanzar el estado de mínima energía, los sistemas químicos tienden de forma natural a alcanzar el estado de máximo desorden (entropía), y son ambos factores los que controlan el carácter espontáneo de las reacciones químicas. En 1876, el norteamericano Josiah W. Gibbs introdujo una nueva función termodinámica que relacionaba estas dos tendencias.

La mayoría de los sistemas químicos no se encuentran aislados, ya que intercambian energía con el entorno. Para predecir si una reacción se producirá o no espontáneamente, debemos calcular la variación de entropía del sistema y del entorno.

La variación de entropía del entorno en un proceso reversible, a presión y temperatura constantes, es:

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{Q_{P_{\text{entorno}}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{entorno}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

..dado que la energía que gana o pierde el entorno es la misma que pierde o gana el sistema, con signo contrario.

Entonces, el segundo Principio de la Termodinámica se puede expresar como:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{entorno}} \geq 0 \quad \rightarrow \quad \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} \geq 0$$

o lo que es lo mismo  $T \cdot \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sistema}} \geq 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{sistema}} - T \cdot \Delta S_{\text{sist}} \leq 0$  entonces el proceso es espontáneo.

Podemos definir una nueva función termodinámica, la *energía libre de Gibbs*, G, que expresamos mediante la ecuación:

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

Esta nueva magnitud es una función de estado extensiva, a la que contribuyen tanto la entalpía como la entropía, y es la que determina el carácter espontáneo de una reacción química.

### 1.6.2 Criterio de espontaneidad de las reacciones:

La expresión de espontaneidad queda entonces

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0 \quad \rightarrow \quad \Delta G \leq 0$$

De acuerdo con esto:

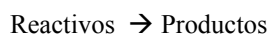
- Cuando la energía libre del sistema disminuye,  $\Delta G < 0$ , es decir, el valor de la energía libre final es menor que el inicial, la reacción es espontánea..

- Cuando la energía libre del sistema aumenta,  $\Delta G > 0$ , la reacción no es espontánea, ya que hay que comunicar energía desde el exterior para que se lleve a cabo.

- Cuando la energía libre del sistema es igual a cero,  $\Delta G = 0$ , la reacción está en equilibrio.

Según lo anterior, en un sistema químico a presión y temperatura constantes,  $\Delta G$  disminuye en los procesos irreversibles, o permanece constante en los procesos reversibles.

En un proceso reversible del tipo:



Si representamos la función G frente a la composición de reactivos, se obtiene un mínimo para el valor de G que indica que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Un sistema que no está en equilibrio tiende a cambiar irreversiblemente; esto es, disminuye su energía libre hasta que alcanza el estado de equilibrio.

Podemos resumir las influencias de H y S en la siguiente tabla:

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Tipo de proceso
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ , a cualquier T	siempre espontáneo
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ , si la T es suficientemente baja $\Delta G > 0$ , si la T es suficientemente alta	espontáneo no espontáneo
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ , si la T es suficientemente baja $\Delta G < 0$ , si la T es suficientemente alta	no espontáneo espontáneo
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ , a cualquier T	nunca espontáneo

En todos los casos debemos tener en cuenta que una reacción no espontánea en un sentido, lo es en el sentido contrario.

### 1.6.3. Energía libre de Gibbs estándar de formación ( $\Delta G^\circ_f$ ).

Podemos trabajar con la energía libre del mismo modo que hacemos con entalpía y entropía, ya que todas son funciones de estado. Podemos aplicar la ley de Hess, y de esta forma calcular las variaciones de energía libre de un gran número de reacciones.

Energías libres de formación estándar,  $\Delta G_f^\circ$ , de algunas sustancias.

C. inorgánico	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	C. orgánico	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)
H <sub>2</sub> O (g)	-227,85	CH <sub>4</sub>	-50,62
H <sub>2</sub> O (l)	-236,4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-32,78
NH <sub>3</sub> (g)	-16,58	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-23,41
HCl (g)	-94,95	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-15,65
HCl (aq)	-130,73	CCl <sub>4</sub>	-63,8
HBr (g)	-53,04	CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> (urea)	-196,49
HNO <sub>3</sub> (l)	-79,65	CH <sub>3</sub> OH	-165,67
NaCl	-382,76	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-168,05
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1262,59	CH <sub>3</sub> COOH	-391,15
CaCO <sub>3</sub> (calcita)	-1124,98	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (a. oxálico)	-695,56
CaCl <sub>2</sub>	-747,68	HCN (l)	120,93
Ca(OH) <sub>2</sub>	-893,76	CS <sub>2</sub> (g)	64,84
CO	-136,81	CF <sub>4</sub>	-633,01
CO <sub>2</sub>	-393,06	CHCl <sub>3</sub>	-66,72

Puesto que sólo tiene sentido termodinámico la variación de energía libre, debemos definir unas condiciones normales o estándar, (25°C de temperatura y 1 atmósfera de presión) y asignar un valor cero de energía libre. Por convenio, el valor cero de energía libre se asigna a la energía libre de formación de los elementos, en condiciones normales y en su forma más estable.

La energía libre estándar de formación de un compuesto se define como el cambio de energía libre que acompaña al proceso de formación de un mol de dicho compuesto en su estado estándar, a partir de sus elementos en sus estados estándar.

La energía libre de formación estándar indica la tendencia que tienen los elementos a formar un determinado compuesto, a 1 atm de presión y a la temperatura de 25°C.

1.6.4. Energía libre estándar de reacción ( $\Delta G_r^\circ$ ).

La variación de la energía libre normal o estándar que acompaña a cualquier proceso, puede determinarse a partir de las energías libres estándar de formación de todas las sustancias que intervienen en él.

$$\Delta G_r^\circ = \sum(n_P \cdot \Delta G_{f, PROD}^\circ) - \sum(n_R \cdot \Delta G_{f, REAC}^\circ)$$

donde  $n_P$  y  $n_R$  representan el número de moles de reactivos y productos.

## EJERCICIOS (Apdo 1.6.4):

1.- Determina  $\Delta G_f^\circ$  para la reacción de formación del amoníaco gas, e indica a partir de qué temperatura dejará de ser espontánea esta reacción. Datos:  $\Delta H_f^\circ$  (NH<sub>3</sub> (g)) = - 11,05 kcal/mol;  $\Delta S_f^\circ$  (NH<sub>3</sub> (g)) = - 23,7 cal/mol·K. (Solución:  $\Delta G^\circ = - 3,99 \text{ Kcal/mol} \cdot \text{K} < 0$ ;  $T = 466,24 \text{ K}$ )

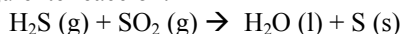
2.- Dada la reacción: A (g) + B (g) = C (g) + D (s), cuyos valores de variación de entalpía y de entropía son:  $\Delta H = - 104 \text{ KJ/mol}$  y  $|\Delta S| = 70 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . Indica justificadamente: a) Cuál será el signo esperado para la variación de la entropía.

b) A qué temperatura la reacción está en equilibrio (Sol:  $T = 1485 \text{ K}$ )

c) En qué intervalo de temperaturas será espontánea la reacción. (Sol: por encima de 1485 K el proceso es espontáneo)

Las variaciones de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$  con la temperatura se consideran despreciables.

3.- Ajusta la siguiente reacción:



y a partir de los siguientes datos termodinámicos, todos en condiciones estándar, calcula las variaciones de entalpía, entropía y energía libre cuando reacciona 1 mol de SO<sub>2</sub> con un exceso de H<sub>2</sub>S. Indica, además, si la reacción es o no espontánea en esas condiciones.:

sustancia	H <sub>2</sub> S (g)	SO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (l)	S (s)
$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)	- 5,3	- 70,9	- 68,3	0
$S^\circ$ (cal/mol·K)	49.2	59.2	16.8	7.6

(Solución:  $\Delta H_R^\circ = - 55,1 \text{ Kcal}$ ;  $\Delta S_R^\circ = - 0,101 \text{ kcal/K}$ ;  $\Delta G_R^\circ = - 24,94 \text{ kcal}$ ; proceso espontáneo)

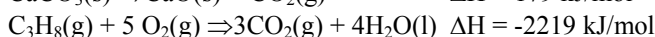
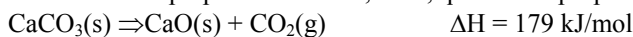
4.- En la siguiente reacción: A (g) + 2B (g) = C (g) + 2D (g) los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  poseen un valor muy parecido. ¿Por qué?

**EJERCICIOS DE TERMOQUÍMICA (SELECTIVIDAD)****CUESTIONES (Sobre todo están relacionadas con la espontaneidad de los procesos químicos)**

- 1.- Explique razonadamente las siguientes cuestiones:
  - a) Cómo variará con la temperatura la espontaneidad de una reacción en la que  $\Delta H^\circ < 0$  y  $\Delta S^\circ < 0$ , siendo estas dos magnitudes constantes con la temperatura.
  - b) La entalpía de formación del agua a 298 K es -286 kJ/mol. Sin embargo, cuando se mezclan a 298 K el hidrógeno y el oxígeno, no se observa reacción apreciable.
  - c) La ley de Hess es una consecuencia directa de que la entalpía es una función de estado.
- 2.- Indique cuándo un proceso es espontáneo. Explique si la temperatura puede modificar la espontaneidad de un determinado proceso y como puede modificarla.
- 3.- Dada la reacción:  $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(s)$ ;  $\Delta H = -85 \text{ kJ/mol}$ ;  $|\Delta S| = 85 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 
  - a) Indique, justificadamente, cuál será el signo de  $\Delta S$ . b) ¿A qué temperatura estará en equilibrio la reacción?
  - c) ¿A partir de qué temperatura será espontánea la reacción?
- 4.- Discuta los siguientes enunciados, razonando la respuesta:
  - a) En una reacción exotérmica la entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.
  - b) Para que una reacción química sea espontánea, es suficiente con que sea exotérmica.
- 5.- Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
  - a) En un proceso espontáneo la entropía del sistema puede disminuir. b) Un proceso espontáneo puede ser endotérmico.
  - c) En un proceso espontáneo la variación de la entropía del sistema puede ser nula.
- 6.- En una reacción en la que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , se considera que ambas funciones termodinámicas permanecen constantes al cambiar la temperatura. Razone, en función de la temperatura, cuándo esta reacción:
  - a) Estará en equilibrio. b) Será espontánea.
- 7.- Dada reacción:  $N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$   $\Delta H = 43 \text{ kJ}$  y  $\Delta S = 80 \text{ J/K}$ 
  - a) Justifique el signo positivo de la variación entropía.
  - b) Si se supone que esas funciones termodinámicas no cambian con la temperatura ¿será espontánea la reacción a 27 °C?
- 8.- Razone 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.
- 9.- Razone cómo varía la entropía en los siguientes procesos:
  - a) Formación de un cristal iónico a partir de sus iones en estado gaseoso. b) Fusión de hielo. c) Sublimación de yodo.
- 10.- Justifique 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  $\Delta S > 0$ .
- 12.- Razone si una reacción puede ser espontánea, cuando se cumplen las siguientes condiciones:
  - a)  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ . b)  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ . c)  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ .
- 13.- a) Distinga entre  $\Delta H$  y  $\Delta H^\circ$  para una determinada reacción. b) Distinga entre proceso endotérmico y exotérmico. c) ¿Puede una reacción exotérmica no ser espontánea? Razone la respuesta.
- 14.- Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: **(Selectividad 2006)**
  - a) Toda reacción exotérmica es espontánea. b) En toda reacción química espontánea, la variación de entropía es positiva.
  - c) En el cambio de estado  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$  se produce un aumento de entropía.
- 15.- Para una reacción determinada  $\Delta H = 100 \text{ kJ}$  y  $\Delta S = 300 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura razone: **(Selectividad 2006)**
  - a) Si la reacción será espontánea a temperatura inferior a 25 °C. b) La temperatura a la que el sistema estará en equilibrio.
- 16.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **(Selectividad 2007)**
  - a) La entalpía no es una función de estado. b) Si un sistema realiza un trabajo se produce un aumento de su energía interna.
  - c) Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , la reacción es espontánea a cualquier temperatura.
- 17.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **(Selectividad 2008)**
  - a) Las reacciones espontáneas transcurren a gran velocidad. b) La entropía del sistema disminuye en las reacciones exotérmicas.
  - c) El calor de reacción a presión constante es igual a la diferencia entre la entalpía de los productos y de los reactivos.
- 18.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **(Selectividad 2008)**
  - a) La reacción  $N_2H_4(g) \rightarrow N_2(g) + 2 H_2(g)$   $\Delta H = -95,40 \text{ kJ}$ , es espontánea. b) La entalpía es una función de estado.
  - c) Todos los procesos espontáneos producen un aumento de la entropía del universo.

**PROBLEMAS****Termoquímica, Reacciones químicas y variaciones de entalpía de formación, enlace, reacción y combustión.**

- 1.- En un horno de preparación de cal, CaO, que utiliza propano como combustible, se producen las siguientes reacciones:

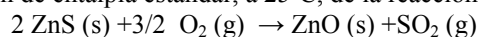


¿Qué masa de propano se debe quemar para descomponer 100 kg de carbonato de calcio, si sólo se aprovecha el 40% del calor desprendido? **(Sol: 8873 g C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)**

- 2.- Las variaciones de entalpías estándar de formación del CH<sub>4</sub>(g), CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(l) son, respectivamente, -74,9 kJ/mol; -393,5 kJ/mol; -285,8 kJ/mol. Calcula:
  - a) La variación de la entalpía de combustión del metano. **(Sol:  $\Delta H^\circ_{comb}(CH_4) = -890 \text{ kJ/mol}$ )**
  - b) El calor producido en la combustión completa de 1 m<sup>3</sup> de metano medido en C.N. **(Sol: 39732 kJ se desprenden)**

- 3.- Tanto la hidracina ( $N_2H_4$ ) como el amoníaco se queman con oxígeno, produciéndose agua líquida y nitrógeno gaseoso.
- Calcule el valor energético, en kJ/g, de ambos compuestos. (Sol:  $19,4 \text{ kJ/g } N_2H_4$  desprendidos;  $22,47 \text{ kJ/g } NH_3$  desprendidos)
  - Calcule la variación de entalpía de la reacción:  $3 N_2H_4(l) \rightarrow 4 NH_3(g) + N_2(g)$  (Sol:  $\Delta H_r^\circ = -336,4 \text{ kJ}$ )  
Datos:  $\Delta H_f^\circ(N_2H_4) = 50,4 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ(NH_3(g)) = -46,3 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) = -285,5 \text{ kJ/mol}$
- 4.- Uno de los alimentos más consumido es la sacarosa  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Cuando reacciona con oxígeno, se transforma en dióxido de carbono y agua, desprendiendo  $348,9 \text{ kJ/mol}$ , a la presión de una atmósfera. El torrente sanguíneo, absorbe por término medio, 26 moles de  $O_2$  en 24 horas. Con esta cantidad de oxígeno:
- ¿Cuántos gramos de sacarosa se pueden quemar al día? b) ¿Cuántos KJ se producirán en la combustión? (Sol: a)  $741 \text{ g}$ ; b)  $756 \text{ kJ}$ )
- 5.- La reacción entre la hidracina ( $N_2H_4$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) se utiliza para la propulsión de cohetes:
- $$N_2H_4(l) + 2 H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4 H_2O(l) \quad \Delta H = -710 \text{ kJ}$$
- Las entalpías de formación de  $H_2O_2(l)$  y del  $H_2O(l)$  son  $-187,8 \text{ kJ/mol}$  y  $-285,5 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente.
- Calcule la entalpía de formación de la hidracina. (Sol:  $\Delta H_f(N_2H_4) = -56,4 \text{ kJ/mol}$ )
  - ¿Qué volumen de nitrógeno, medido a  $-10^\circ \text{C}$  y  $50 \text{ mmHg}$ , se producirá cuando reaccionen  $64 \text{ g}$  de hidracina? (Sol:  $655,6 \text{ L } N_2$ )
- 6.- Dada la reacción:  $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
- Determine la cantidad de calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer  $3 \text{ kg}$  de  $CaCO_3$ . (Sol:  $5286 \text{ kJ}$ )
  - ¿Qué cantidad de  $CaCO_3$  se deberá utilizar para producir  $7 \text{ kg}$  de  $CaO$  si el rendimiento es del  $90\%$ . (Sol:  $13888,9 \text{ g } CaCO_3$ )  
Datos: Entalpías de formación expresadas en kJ/mol: ( $CaCO_3$ ) =  $-1209,6$ ; ( $CO_2$ ) =  $-393,3$ ; ( $CaO$ ) =  $-635,1$
- 7.- a) Calcule la variación de entalpía que se produce cuando se obtiene benceno a partir del acetileno (etino) según la reacción:  $3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$  sabiendo que las entalpías de formación del acetileno gaseoso y del benceno líquido son  $-226,7 \text{ kJ/mol}$  y  $-49,0 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente. (Sol:  $\Delta H_r^\circ = 631,1 \text{ kJ}$ )
- Calcule el calor producido, a presión constante, cuando se queman  $100 \text{ g}$  de acetileno gaseoso sabiendo que: (Sol:  $3253 \text{ kJ}$ )  
Datos:  $\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) = -393,5 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) = -285,5 \text{ kJ/mol}$ .
- 8.- El sulfuro de cinc al tratarlo con oxígeno reacciona según:  $2 ZnS(s) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 ZnO(s) + 2 SO_2(g)$   
Si las entalpías de formación de las diferentes especies expresadas en kJ/mol son: ( $ZnS$ ) =  $-184,1$ ; ( $SO_2$ ) =  $-70,9$ ; ( $ZnO$ ) =  $-349,3$ .
- ¿Cuál será el calor, a presión constante de una atmósfera, que se desprenderá cuando reaccionen  $17 \text{ gramos}$  de sulfuro de cinc con exceso de oxígeno? (Sol:  $41,22 \text{ kJ}$ )
  - ¿Cuántos litros de  $SO_2$ , medidos a  $25^\circ \text{C}$  y una atmósfera, se obtendrán? (Sol:  $4,26 \text{ L } SO_2$ )
- 9.- La combustión del pentaborano líquido se produce según la reacción:  $2 B_5H_9(l) + 12 O_2(g) \rightarrow 5 B_2O_3(s) + 9 H_2O(l)$ . Calcule:
- La entalpía estándar de la reacción. (Sol:  $\Delta H_r^\circ = -9034 \text{ kJ}$ )
  - El calor que se desprende, a presión constante, en la combustión de un gramo de pentaborano. (Sol:  $71,13 \text{ kJ}$ )  
Datos:  $\Delta H_f^\circ[B_5H_9(l)] = 73,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ[B_2O_3(s)] = -1263,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- 10.- a) Calcule la variación de la entalpía estándar de la reacción:  $CaC_2(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$  (Sol:  $\Delta H_r^\circ = -129 \text{ kJ}$ )
- ¿Qué calor se desprende en la combustión de  $100 \text{ dm}^3$  de acetileno,  $C_2H_2$ , medidos a  $25^\circ \text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ . (Sol:  $5320 \text{ kJ}$ )  
Datos:  $\Delta H_f^\circ$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :  $CaC_2 = -59,0$ ;  $CO_2 = -393,5$ ;  $H_2O = -285,8$ ;  $Ca(OH)_2 = -986,0$ ;  $C_2H_2 = 227,0$ .
- 11.- Dadas las entalpías estándar de formación del  $CO_2$ ,  $-393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y del  $SO_2$ ,  $-296,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y la de combustión:
- $$CS_2(l) + 3 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 SO_2(g) \quad \Delta H^\circ = -1072 \text{ kJ}$$
- Calcule: a) La entalpía estándar de formación del disulfuro de carbono. (Sol:  $\Delta H_f^\circ[CS_2(l)] = 86,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- La energía necesaria para la síntesis de  $2,5 \text{ kg}$  de disulfuro de carbono. (Sol:  $2838,8 \text{ kJ}$ )
- 12.- Se obtiene cloruro de hidrógeno a partir de la reacción:  $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2 HCl(g)$   $\Delta H = -184,4 \text{ kJ}$ . Calcule:
- La energía desprendida para la producción de  $100 \text{ kg}$  de cloruro de hidrógeno. (Sol:  $25560 \text{ kJ}$ )
  - La entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de enlace H-H y Cl-Cl son, respectivamente,  $435 \text{ kJ/mol}$  y  $243 \text{ kJ/mol}$ . (Sol:  $\Delta H(H-Cl) = 431,9 \text{ kJ/mol}$ )
- 13.- Calcule: a) La variación de entalpía estándar para la descomposición de  $1 \text{ mol}$  de carbonato de calcio,  $CaCO_3(s)$ , en dióxido de carbono,  $CO_2(g)$ , y óxido de calcio,  $CaO(s)$ . (Sol:  $177,1 \text{ kJ}$ )
- La energía necesaria para preparar  $3 \text{ kg}$  de óxido de calcio. (Sol:  $9487,5 \text{ kJ}$ )  
Datos:  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol):  $CO_2(g) = -393,5$ ;  $CaCO_3(s) = -1206,2$ ;  $CaO(s) = -635,6$ .
- 14.- Las entalpías de formación estándar del  $CH_3CH_2OH(l)$ ,  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$  son, respectivamente,  $-277,30 \text{ kJ/mol}$ ,  $-393,33 \text{ kJ/mol}$  y  $-285,50 \text{ kJ/mol}$ . Calcule: a) La entalpía de combustión del etanol. (Sol:  $\Delta H_f^\circ(C_2H_5OH) = -1365,86 \text{ kJ}$ )
- El calor que se produce al quemar  $4,60 \text{ g}$  de etanol. (Sol:  $136,58 \text{ kJ}$ )
- 15.- Cuando se quema  $1 \text{ g}$  de etanol líquido ( $C_2H_6O$ ) y  $1 \text{ g}$  de ácido acético líquido ( $C_2H_4O_2$ ), en condiciones estándar, se desprenden  $29,7$  y  $14,6 \text{ kJ}$ , respectivamente. En ambas reacciones se forma agua líquida y dióxido de carbono gaseoso. Calcule:
- Las entalpías estándar de combustión del etanol y del ácido acético. (Sol:  $\Delta H_{com}^\circ(C_2H_5OH) = -1365,9 \text{ kJ}$ ;  $\Delta H_{com}^\circ(C_2H_4O_2) = -876 \text{ kJ}$ )
  - La variación de entalpía en la oxidación de  $1 \text{ mol}$  de etanol (l) en ácido acético (l), en condiciones estándar. (Sol:  $\Delta ox_f^\circ = -204 \text{ kJ}$ )  
Dato:  $\Delta H_f^\circ(H_2O) = -285,9 \text{ kJ/mol}$
- 16.- En la combustión de  $5 \text{ g}$  de metano,  $CH_4$ , llevada a cabo a presión constante y a  $25^\circ \text{C}$ , se desprenden  $275 \text{ kJ}$ . En estas condiciones, determine: a) La entalpía de formación y de combustión del metano. ( $\Delta H_f^\circ(CH_4) = -74,9 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{comb}^\circ(CH_4) = -889,7 \text{ kJ/mol}$ )
- El volumen de metano necesario para producir  $1 \text{ m}^3$  de  $CO_2$ , medidos a  $25^\circ \text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ . (Sol:  $40,9 \text{ L } CH_4$ )  
Datos:  $\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -393 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ/mol}$ .
- 17.- a) Calcule la entalpía de formación estándar del naftaleno ( $C_{10}H_8$ ). ( $\Delta H_f^\circ(C_{10}H_8) = -145,1 \text{ kJ/mol}$ )
- ¿Qué energía se desprende al quemar  $100 \text{ g}$  de naftaleno en condiciones estándar? (Sol:  $136 \text{ kJ}$ )  
Datos:  $\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ/mol}$ .  $\Delta H_c^\circ[C_{10}H_8(g)] = -4928,6 \text{ kJ/mol}$ .

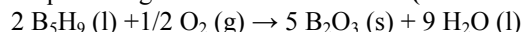
18.- a) Calcule la variación de entalpía estándar, a 25°C, de la reacción: **(Selectividad 2006)**



b) ¿Qué calor se absorbe o desprende, a presión constante, cuando reaccionan 150 g de ZnS con oxígeno gaseoso?

Datos:  $\Delta H_f^\circ [\text{ZnS(s)}] = -203 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{ZnO(s)}] = -348 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{SO}_2\text{(g)}] = -296 \text{ kJ/mol}$ .

19.- El pentaborano nueve se quema según la reacción: Calcule: **(Selectividad 2006)**



a) La entalpía estándar de la reacción, a 25°C.

b) El calor que se desprende, a presión constante, en la combustión de un gramo de  $\text{B}_5\text{H}_9$ .

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

20.- Las entalpías estándar de formación a 25°C del  $\text{CaO (s)}$ ,  $\text{CaC}_2\text{(s)}$  y  $\text{CO (g)}$  son, respectivamente, -636, -61 y -111 kJ/mol. A partir de estos datos y de la siguiente ecuación:  $\text{CaO (s)} + 3 \text{C(s)} \rightarrow \text{CaC}_2\text{(s)} + \text{CO (g)}$  Calcule: **(Selectividad 2006)**

a) La cantidad de calor, a presión constante, necesaria para obtener una tonelada de  $\text{CaC}_2$ .

b) La cantidad de calor, a presión constante, necesaria para obtener 2 toneladas de  $\text{CaC}_2$  si el rendimiento del proceso es del 80 %.

21.- Dada la reacción:  $\text{CH}_4 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl (g)} + \text{HCl (g)}$  **(Selectividad 2007)**

Calcule la entalpía de reacción estándar utilizando:

a) Las entalpías de enlace. b) Las entalpías de formación estándar.

Datos: Entalpías de enlace en kJ/mol: (C-H) = 414; (Cl-Cl) = 243; (C-Cl) = 339; (H-Cl) = 432.

$\Delta H_f^\circ [\text{CH}_4\text{(g)}] = -74 \cdot 9 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_3\text{Cl(g)}] = -82 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{HCl(g)}] = -92 \cdot 3 \text{ kJ/mol}$ .

22.- La descomposición térmica del clorato de potasio se produce según la reacción (sin ajustar): **(Selectividad 2007)**



a) La entalpía de reacción estándar.

b) La cantidad de calor, a presión constante, desprendido al obtener 30 L de oxígeno, medidos a 25°C y 1 atmósfera.

Datos:  $R = 0 \cdot 082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $\Delta H_f^\circ [\text{KClO}_3\text{(s)}] = -414 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{KCl(s)}] = -436 \text{ kJ/mol}$ .

23.- Sabiendo que las entalpías de formación estándar del  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ ,  $\text{CO}_2\text{(g)}$  y  $\text{H}_2\text{O(l)}$  son, respectivamente, -228, -394 y -286 kJ/mol, calcule: **(Selectividad 2007)**

a) La entalpía de combustión estándar del etanol.

b) El calor que se desprende, a presión constante, si en condiciones estándar se queman 100 g de etanol.

24.- Dada la reacción (sin ajustar):  $\text{SiO}_2 \text{ (s)} + \text{C (grafito)} \rightarrow \text{SiC (s)} + \text{CO (g)}$ . **(Selectividad 2007)**

a) Calcule la entalpía de reacción estándar.

b) Suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura, calcule la temperatura mínima para que la reacción se produzca espontáneamente.

Datos:  $\Delta H_f^\circ [\text{SiC(s)}] = -65 \cdot 3 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{SiO}_2 \text{ (s)}] = -910 \cdot 9 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{CO(g)}] = -110 \cdot 5 \text{ kJ/mol}$ . Variación de entropía de la reacción:

$$\Delta S^\circ = 353 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

25.- Para la siguiente reacción:  $\text{CH}_4 \text{ (g)} + 4 \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CCl}_4 \text{ (g)} + 4 \text{HCl (g)}$ . **(Selectividad 2008)**

Calcule la entalpía de reacción estándar utilizando:

a) Las entalpías de enlace. b) Las entalpías de formación estándar.

Datos: Entalpías de enlace en kJ/mol: (C-H) = 415; (Cl-Cl) = 244; (C-Cl) = 330; (H-Cl) = 430.  $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_4\text{(g)}] = -74 \cdot 9 \text{ kJ/mol}$ ,

$\Delta H_f^\circ [\text{CCl}_4\text{(g)}] = -106 \cdot 6 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{HCl(g)}] = -92 \cdot 3 \text{ kJ/mol}$ .

26.- La tostación de la piritita se produce según:  $4\text{FeS}_2 \text{ (s)} + 11 \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 8\text{SO}_2 \text{ (g)}$ . Calcule: **(Selectividad 2008)**

a) La entalpía de reacción estándar.

b) La cantidad de calor, a presión constante, desprendida en la combustión de 25 g de piritita del 90 % de riqueza en peso.

Datos:  $\Delta H_f^\circ [\text{FeS}_2\text{(s)}] = -177 \cdot 5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}] = -822 \cdot 2 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{SO}_2\text{(g)}] = -296 \cdot 8 \text{ kJ/mol}$ .

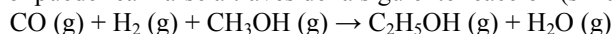
27.- Dada la ecuación termoquímica:  $2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$   $\Delta H = 571 \text{ kJ}$

Calcule, en las mismas condiciones de presión y temperatura: **(Selectividad 2008)**

a) La entalpía de formación del agua líquida.

b) La cantidad de calor, a presión constante, que se libera cuando reaccionan 50 g de  $\text{H}_2$  con 50 g de  $\text{O}_2$

28.- La conversión de metanol en etanol puede realizarse a través de la siguiente reacción (sin ajustar): **(Selectividad 2008)**



a) Calcule la entalpía de reacción estándar.

b) Suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura, calcule la temperatura a la que la reacción deja de ser espontánea.

Datos:  $\Delta H_f^\circ [\text{CO(g)}] = -110 \cdot 5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_3\text{OH(g)}] = -201 \cdot 5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(g)}] = -235 \cdot 1 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O(g)}] = -241 \cdot 8 \text{ kJ/mol}$ . Variación de entropía de la reacción:  $\Delta S^\circ = -227 \cdot 4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## Ley de Hess

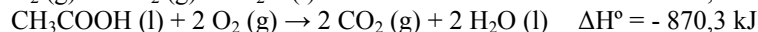
1.- Las entalpías de formación del agua líquida y del dióxido de carbono gas son respectivamente, -285·5 kJ/mol y -393·5 kJ/mol a 25°C y la entalpía de combustión del acetileno es -1295·8 kJ/mol.

a) Calcule la entalpía de formación del acetileno si consideramos que el agua formada en la combustión está en estado líquido.

**(Sol:  $\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) = 223 \cdot 3 \text{ kJ/mol}$ )**

b) Sabiendo que la entalpía de formación del etano es -84·6 kJ/mol, calcule la entalpía de hidrogenación del acetileno según la reacción:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{(g)}$  **(Sol:  $\Delta H_r^\circ = -307,9 \text{ kJ/mol}$ )**

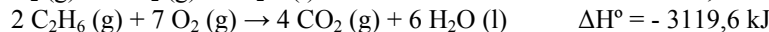
2.- Dadas las ecuaciones termoquímicas siguientes: Calcule: **(Selectividad 2006)**



a) La entalpía estándar de formación del ácido acético.

b) La cantidad de calor, a presión constante, desprendido en la combustión de 1 kg de este ácido.

3.- A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas: **(Selectividad 2007)**



Calcule: a) La entalpía de formación estándar del etano.

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

4.- Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas, en las mismas condiciones: **(Selectividad 2008)**



Calcule: a) La entalpía de formación del  $\text{PCl}_5(\text{g})$ , en las mismas condiciones.

b) La cantidad de calor, a presión constante, desprendido en la formación de 1 g de  $\text{PCl}_5(\text{g})$  a partir de sus elementos.

### Energías de enlace

1.- Calcule: a) La entalpía de formación del amoníaco:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$  (Sol:  $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = - 43 \text{ kJ/mol}$ )

b) La energía desprendida al formarse 224 litros de amoníaco en condiciones normales. (Sol: 430 kJ)

Datos: Energías medias de enlace en kJ/mol:  $(\text{N}\equiv\text{N}) = 946$ ;  $(\text{H}-\text{H}) = 436$ ;  $(\text{N}-\text{H}) = 390$ .

2.- a) Calcule la entalpía de enlace H-Cl sabiendo que la energía de formación del  $\text{HCl}(\text{g})$  es  $-92,4 \text{ kJ/mol}$  y las de disociación del  $\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2$  son  $436 \text{ kJ/mol}$  y  $244 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente. (Sol:  $\Delta H(\text{H-Cl}) = 431,9 \text{ kJ/mol}$ )

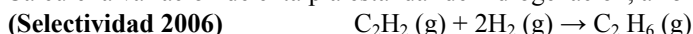
b) ¿Qué energía habrá que comunicar para disociar 20 g de HCl? (Sol: 236,65 kJ)

3.- Determine los valores de las entalpías de las siguientes reacciones:

a)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$  (Sol:  $\Delta H_r^\circ = 185,1 \text{ kJ}$ )      b)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})$  (Sol:  $\Delta H_r^\circ = - 131 \text{ kJ}$ )

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

4.- Calcule la variación de entalpía estándar de hidrogenación, a  $25^\circ\text{C}$ , del acetileno para formar etano según la reacción:



a) A partir de las energías medias de enlace.      b) A partir de las entalpías estándar de formación, a  $25^\circ\text{C}$ .

Datos: Energías medias de enlace en kJ/mol:  $(\text{C}-\text{H}) = 415$ ;  $(\text{H}-\text{H}) = 436$ ;  $(\text{C}-\text{C}) = 350$ ;  $(\text{C}\equiv\text{C}) = 825$ .  $\Delta H_f^\circ[\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})] = -85 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})] = 227 \text{ kJ/mol}$ .