

TERMOQUÍMICA

Cuando se lleva a cabo una reacción química se produce un intercambio de energía con el exterior como consecuencia de la ruptura de los enlaces en los reactivos y la formación de otros diferentes en los productos; si la desprendida en la formación de enlaces es superior a la requerida para romperlos, la reacción desprenderá energía, en caso contrario habrá que aportarla.

Este intercambio podrá ser en forma de calor, pero también en forma de trabajo mecánico (motor de un coche), eléctrico (pilas), energía luminosa (cerilla),...

La **Termodinámica** es la parte de la ciencia que estudia los intercambios de energía que se producen en los fenómenos físico-químicos.

Si el proceso estudiado es una reacción química, la rama de la Química que lo estudia se denomina **termoquímica** o **termodinámica química**.

Sistemas, variables de estado y procesos termodinámicos

Antes de comenzar nuestro estudio conviene definir algunos conceptos:

- **Sistema:** es la parte del universo que se somete a estudio.
- **Entorno:** es la parte del universo que rodea al sistema

El conjunto de sistema y entorno, por lo tanto, constituye el universo. En una reacción química las sustancias que intervienen en ella constituirán el sistema mientras que el entorno será todo lo demás, incluido el recipiente donde se produce la reacción.

Según su interacción con el entorno, podemos clasificar los sistemas en:

- *Sistemas abiertos:* intercambian materia y energía con el entorno. En la combustión del etanol se desprende calor y los gases producidos se difunden en el entorno.
- *Sistemas cerrados:* intercambian energía con el entorno pero no materia. Si la combustión anterior se realiza en un recipiente cerrado se producirá intercambio de calor con el exterior, pero no existirá intercambio de materia con él (los gases producidos no se difundirán por el exterior)
- *Sistemas aislados:* no pueden intercambiar ni materia ni energía con el entorno. Si nuestra combustión se realizase en un calorímetro cerrado y totalmente aislado, no se produciría intercambio con el exterior ni de materia ni de energía.

Una vez delimitado el sistema es necesario conocer ciertas magnitudes del mismo que describen el estado en el que se encuentra (composición, temperatura, presión, densidad...) Cada una de estas características se denominan **variables termodinámicas**. Éstas pueden ser:

- Extensivas. Aquellas cuyo valor depende de la cantidad de materia del sistema (masa, volumen,...)
- Intensivas. Su valor no depende de la cantidad de materia (temperatura, densidad,...)

Algunas de estas variables sólo dependen del estado del sistema y no del proceso por el que el sistema ha llegado a él. Su variación depende exclusivamente del estado inicial y del final del sistema: son las denominadas **variables de estado**.

(Tanto la variación de la temperatura entre dos estados de un sistema, como la diferencia de altitud entre dos puntos de una montaña son variables que sólo dependen de los estados inicial y final. Sin embargo el calor intercambiado en el proceso o la distancia recorrida durante la travesía no lo son)

La presión, el volumen, la temperatura, la energía interna, la entalpía,...son variables de estado. Otras magnitudes no lo son, como el trabajo y el calor, puesto que su valor depende del proceso que haya tenido lugar cuando el sistema pasa de un estado inicial a otro final.

Algunas de las variables de estado se encuentran relacionadas entre sí por las denominadas **ecuaciones de estado**. Por ejemplo, en un gas ideal la cantidad de materia, la presión, el volumen y la temperatura se encuentran relacionados mediante la ecuación $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Un **proceso termodinámico** es la transformación que sufre un sistema cuando pasa de un estado inicial, definido por unas variables de estado determinadas, a otro final, caracterizado por valores diferentes de alguna o algunas de esas variables.

PROCESO
TERMODINÁMICO

ESTADO
INICIAL

↓
paso a
↓

ESTADO
FINAL

Los procesos termodinámicos se clasifican en:

Reversibles. Cuando se realizan a través de una sucesión de cambios infinitesimales de las variables de estado (a través de continuos estados de equilibrio). Un pequeño cambio en alguna condición implica que el sistema evolucione en sentido contrario.

Irreversibles. El sistema evoluciona en un único sentido. Mientras dura la transformación el sistema no se encuentra en equilibrio. Todas las transformaciones espontáneas son irreversibles.

Algunos procesos tienen especial interés debido a las condiciones en las que se desarrollan:

- Proceso isotérmico. Sin variación de la temperatura del sistema.
- Proceso isobárico. A presión constante.
- Proceso isocórico. A volumen constante.
- Proceso adiabático. Sin intercambio de calor con el exterior.

Energía, Calor y Trabajo.

Hemos comentado al principio del tema que al producirse una reacción química existe un intercambio de energía con el exterior. Pero ¿a qué llamamos energía?

Podemos decir que un sistema posee energía cuando puede sufrir o producir un cambio; ésta se presenta bajo muchas formas (térmica, química, nuclear, electromagnética,...)

En un sistema podemos hablar de energía externa e interna. La externa es la que posee el sistema considerado en su conjunto, mientras que la **energía interna**, que se representa por **U**, es la suma de todas las energías de las partículas individuales (moléculas, átomos, iones,...) que lo constituyen.

En Termodinámica haremos referencia, exclusivamente, a la energía interna de los sistemas. Éstos se encuentran formados por un gran número de partículas que interactúan entre sí. La suma de sus energías cinética (traslación, rotación, vibración) y potencial (eléctrica, gravitatoria) constituyen su energía interna; la primera se denomina energía térmica, mientras que la segunda se suele agrupar bajo el nombre de energía química.

La Energía Interna es una función de estado pues, al poseer un valor determinado en cada uno de ellos, su variación (ΔU) al pasar de uno inicial a otro final no dependerá del proceso seguido. No será posible conocer exactamente la energía interna de un sistema en unas determinadas condiciones, puesto que será imposible determinar el movimiento e interacción de cada una de las partículas que lo constituyen, pero podremos calcular su variación cuando éste experimenta una transformación.

Los sistemas tienen dos formas de intercambiar energía: el **calor y el trabajo**.

El **calor (Q)** es una forma de transferir energía entre dos sistemas (o sistema y entorno) cuando se encuentran a diferente temperatura.

La energía intercambiada por un sistema en forma de calor puede invertirse en modificar su temperatura o el estado físico en el que se encuentra.

- Si se modifica la temperatura, el calor intercambiado podrá calcularse mediante la expresión:

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T, \quad \text{en donde}$$

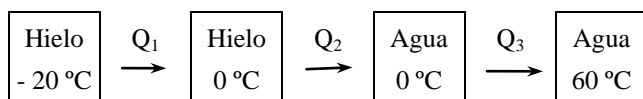
$$\left\{ \begin{array}{l} m \text{ es la masa del sistema (en el S.I., kg)} \\ c_e \text{ el calor específico de la sustancia (en el S.I. se mide en J/kg.K)} \\ \Delta T \text{ es la variación de temperatura (K)} \end{array} \right.$$

- Mientras que para calcular el calor intercambiado cuando tiene lugar un cambio de estado emplearemos la expresión:

$$Q = m \cdot L \quad \text{en la que} \quad \left\{ \begin{array}{l} m \text{ es la masa del sistema (en el S.I., kg)} \\ L \text{ es el calor latente de cambio de estado (en el S.I. se mide en J/kg)} \end{array} \right.$$

Recuerda que calor específico de una sustancia (c_e) es la cantidad de calor que se debe suministrar a la unidad de masa de esa sustancia para elevarle un grado su temperatura y que el calor latente de cambio de estado (L) es el necesario para cambiar de estado la unidad de masa de una sustancia pura, cuando ésta se encuentra a la temperatura de cambio de estado.

Ejercicio resuelto 1.- Calcula el calor que se le debe suministrar a 100 g de hielo, que se encuentran a 20 °C bajo cero, para convertirlos en agua a 60 °C. ($c_{\text{hielo}} = 2090 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, $c_{\text{agua}} = 4180 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, $L_{\text{fusión}}(\text{agua}) = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$)



$$Q_1 = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 0,1 \text{ kg} \cdot 2090 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \cdot (20 \text{ K}) = 4180 \text{ J}$$

$$Q_2 = m \cdot L_{\text{fus}} = 0,1 \text{ kg} \cdot 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg} = 33400 \text{ J}$$

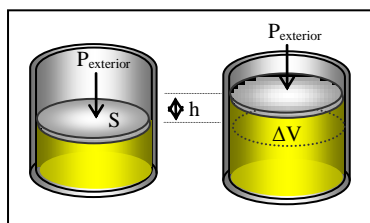
$$Q_3 = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 0,1 \text{ kg} \cdot 4180 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \cdot (60 \text{ K}) = 25080 \text{ J}$$

$$Q_{\text{total}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 4180 \text{ J} + 33400 \text{ J} + 25080 \text{ J} = 62660 \text{ J}$$

El calor no es una función de estado pues va a depender de la forma en la que se lleve a cabo una transformación

Para medir el calor intercambiado es frecuente, todavía, utilizar como unidad la caloría: una caloría es la cantidad de calor que se necesita aportar a un gramo de agua, a 1 atm. de presión, para elevar su temperatura desde los 14,5 °C hasta los 15,5 °C (1 cal \square 4,18 J)

En la mayor parte de los procesos el **trabajo (W)** desarrollado por los sistemas se relaciona con los cambios de presión y volumen que se producen cuando intervienen gases.



Supongamos que, en un cilindro provisto de un émbolo móvil, se lleva a cabo una reacción en la que se producen gases. La variación de presión provocada por la aparición de éstos hace que el émbolo se desplace aumentando el volumen del cilindro:

$$\Delta V = S \cdot h \rightarrow h = \Delta V / S$$

La fuerza que los gases ejercen sobre el émbolo es igual y de sentido contrario a la ejercida por la presión exterior (presión atmosférica)

$$\text{Como } P = F / S \rightarrow F = P \cdot S$$

Por lo tanto, el trabajo de expansión que realizan los gases producidos, que por convenio es negativo por realizarlo el sistema, es:

$$W = -F \cdot h = -P \cdot S \cdot \Delta V / S = -P \cdot \Delta V$$

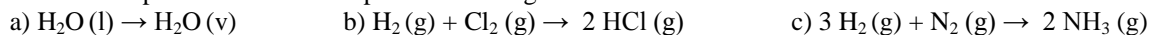
Si $\Delta V > 0 \rightarrow W < 0$ (el trabajo de expansión es negativo pues lo realiza el sistema)

Si $\Delta V < 0 \rightarrow W > 0$ (el trabajo de compresión es positivo pues lo realiza el entorno sobre el sistema)

TQ1.- En las reacciones químicas en las que intervienen gases es frecuente medir el trabajo realizado en atm.litro. ¿Cuál es su equivalencia con la unidad en el S.I., que es el Julio? Sol: 101,3 J

TQ2.- Indica el valor de R (constante de los gases ideales) en el S.I. Sol: 8,3 J/molK

TQ3.- Manteniendo la presión constante se producen las siguientes transformaciones:



Indica en cada caso si se ha realizado trabajo, y en caso afirmativo, justifica el signo del mismo

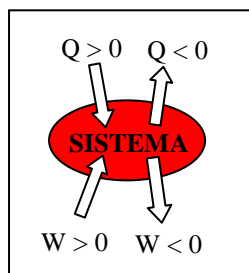
Primer principio de la Termodinámica.

El principio general de la conservación de la energía aplicado a los procesos termodinámicos establece la relación entre la energía interna de un sistema y sus intercambios con el entorno en forma de calor y/o trabajo.

El primer principio de la Termodinámica establece que “La variación de energía interna, ΔU , experimentada por un sistema, es igual al calor (Q) intercambiado con el entorno más el trabajo (W) realizado por o sobre el sistema”. Su expresión matemática es:

$$\Delta U = Q + W$$

Convenio de signos: Se ha establecido que el trabajo realizado sobre el sistema y el calor absorbido por él se consideran positivos (conllevar un incremento de la energía interna), mientras que al calor desprendido por el sistema y al trabajo realizado por él se les asigna el



Convenio de signos

signo negativo (implican una disminución de la energía interna)

TQ4.- Para comprimir el gas contenido en un cilindro hemos desarrollado un trabajo de 520 J. Si durante ese proceso se han desprendido 150 J en forma de calor ¿cuál ha sido la variación de energía interna que ha tenido lugar en el sistema? Sol: $\Delta U = 370 \text{ J}$

TQ5.- Calcula el trabajo desarrollado por 100 ml de agua líquida que, inicialmente, se encontraban a 100 °C, cuando se convierten en vapor (suponemos comportamiento de gas ideal) a esa misma temperatura (la presión exterior durante el proceso es de 1 atm) ¿qué variación de energía interna han experimentado? ($d_{\text{agua}} = 0,96 \text{ g/ml}$; $L_{\text{vap}} = 2,25 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg}$) Sol: $\Delta U = 199,5 \text{ kJ}$

Energía interna y entalpía.

Hemos comentado que la termoquímica estudia los intercambios energéticos que se producen en las transformaciones (reacciones) químicas, en donde el estado inicial se encuentra constituido por los reactivos y el final por los productos de la reacción.

La mayoría de las reacciones químicas se realizan a volumen o a presión constante.

• **A volumen constante.** Vamos a estudiar los intercambios energéticos que tienen lugar cuando se produce una reacción química en una bomba calorimétrica en la que el volumen permanece constante. Aplicando el primer principio de la termodinámica al proceso:

$$\Delta U = Q + W = Q - p \cdot \Delta V \quad \text{y como } \Delta V = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta U = Q_v$$

el subíndice v nos informa de que el proceso (la reacción química) se ha llevado a cabo a volumen constante

La expresión obtenida indica que cuando se produce una transformación, manteniendo constante el volumen, la variación de energía interna sufrida por el sistema es igual al calor intercambiado en la misma.

El calor ganado o cedido durante la transformación química a volumen constante (Q_v) puede medirse por calorimetría. Utilizando calorímetros, podremos medir la variación de temperatura del agua que rodea el recipiente donde se ha producido la reacción química y a partir de ella el calor intercambiado en el proceso.

• **A presión constante.** La mayor parte de los procesos que vamos a estudiar se realizan a presión constante (presión atmosférica). Aplicando el primer principio de termodinámica:

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

en donde Q_p representa el calor intercambiado a presión constante con el entorno durante la reacción química. Desarrollando la anterior expresión:

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} + p \cdot (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}})$$

y agrupando términos:

$$Q_p = (U_{\text{final}} + p \cdot V_{\text{final}}) - (U_{\text{inicial}} + p \cdot V_{\text{inicial}})$$

Al término $U + p \cdot V$ se le denomina **entalpía** y se representa por **H**. Como las magnitudes que la definen (U , p y V) son funciones de estado, la entalpía también lo será. Su variación, ΔH , no dependerá del tipo de transformación que se haya seguido para pasar de un estado inicial a otro final, sino de las características de los mismos. Se mide en unidades de energía (Julios en el S.I.) y se trata, al igual que la energía interna, de una magnitud extensiva; su valor depende de la cantidad de materia.

Sustituyendo en la ecuación anterior:

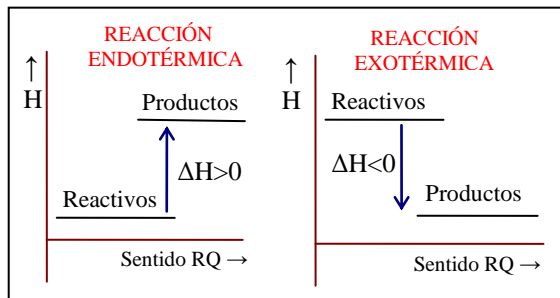
$$Q_p = (U_{\text{final}} + p \cdot V_{\text{final}}) - (U_{\text{inicial}} + p \cdot V_{\text{inicial}}) = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} \quad \rightarrow \quad Q_p = \Delta H$$

Al producirse una transformación a presión constante, el calor puesto en juego es igual a la variación de una magnitud termodinámica denominada entalpía.

Para el caso de una reacción química, el calor intercambiado con el entorno a presión constante será la diferencia entre la entalpía de los productos (estado final) y la de los reactivos (estado inicial)

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{productos}} (\mathbf{H_P}) - H_{\text{reactivos}} (\mathbf{H_R})$$

- Si $H_p > H_r$ la variación de entalpía $\Delta H > 0$, es decir $Q_p > 0$, por lo tanto el sistema absorberá calor del entorno y la reacción será **endotérmica**



- Si por el contrario, si $H_p < H_R$ la variación de entalpía $\Delta H < 0$, es decir $Q_p < 0$, por lo tanto al pasar de reactivos a productos el sistema cede calor al exterior y la reacción será **exotérmica**.

Las representaciones gráficas de estas variaciones reciben el nombre de **diagramas entálpicos**.

Como la mayor parte de las reacciones químicas se llevan a cabo a presión constante, será más frecuente utilizar los valores de ΔH que los de ΔU , pero, ¿existe alguna relación entre esas dos variaciones?

Relación entre ΔH y ΔU en una reacción química

$$\begin{aligned} \text{Partiendo de } \Delta U &= Q_p + W \rightarrow \Delta U = \Delta H + W \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V \rightarrow \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V^{(*)} \end{aligned}$$

Si en una reacción química los reactivos y productos se encuentran en estado sólido o líquido la variación de volumen sufrida es en la transformación es prácticamente nula ($\Delta V=0$), por lo que podemos considerar que $\Delta U \approx \Delta H$.

Sin embargo, si en la reacción se han consumido o producido gases podrá existir una variación de volumen.

Suponiendo un comportamiento ideal para los gases presentes en la reacción química, supuesta que ésta se realiza a presión y temperatura constantes:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Estado inicial: } p \cdot V_R = n_R \cdot R \cdot T \\ \text{Estado final: } p \cdot V_P = n_P \cdot R \cdot T \end{array} \right\} \text{por lo tanto } p \cdot \Delta V = p \cdot (V_P - V_R) = n_P \cdot R \cdot T - n_R \cdot R \cdot T = \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\text{Sustituyendo en }^{(*)} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

siendo Δn ($n_P - n_R$) la diferencia entre el número de moles de las sustancias gaseosas en los productos y reactivos.

Ejercicio resuelto 2.- Se produce la combustión de 12,5 ml de etanol en un calorímetro a volumen constante, comprobándose que la temperatura del agua (3 litros) se eleva 19 °C. Calcula la variación de energía interna que tuvo lugar en el proceso y el calor molar de combustión a 25 °C y a presión constante, del alcohol.

(Datos: $d_{\text{etanol}}=0,8 \text{ g/ml}$, $d_{\text{agua}}=1 \text{ g/ml}$, $c_e(\text{agua})=4180 \text{ J/kg.K}$, equivalente en agua del calorímetro = 0,65 kg)

El calor desprendido en la combustión será igual al absorbido por el calorímetro y el agua:

$$Q = (m_{\text{agua}} + m_{\text{calorímetro}}) \cdot c_e \cdot \Delta t = (3 + 0,65) \text{ kg} \cdot 4180 \text{ J/kg.K} \cdot (19 \text{ K}) = 289883 \text{ J}$$

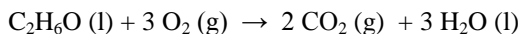
Como la combustión se ha realizado a volumen constante, el calor desprendido en la combustión (absorbido por el agua y calorímetro) será igual a la variación de la energía interna experimentada durante el proceso. Puesto que el sistema ha cedido calor al entorno $Q_v < 0$

$$\Delta U = -289,883 \text{ kJ} / 12,5 \text{ ml etanol}$$

Normalmente la ΔU suele referirse a 1 mol:

$$\Delta U = -289,883 \frac{\text{kJ}}{12,5 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{0,8 \text{ g}} \cdot \frac{46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -1333,46 \text{ kJ/mol}$$

La reacción que ha tenido lugar ha sido:



en la que Δn (variación del número de moles gaseosos) es $2 \text{ mol} - 3 \text{ mol} = -1 \text{ mol}$

Teniendo en cuenta la relación:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \rightarrow \Delta H = -1333460 \text{ J} + (-1 \text{ mol}) \cdot (8,3 \text{ J/mol.K}) \cdot (298 \text{ K}) = -1335933,4 \text{ J} \approx -1336 \text{ kJ}$$

Como la variación de entalpía coincide con el calor intercambiado a presión constante:

$$\Delta H = Q_p = -1336 \text{ kJ}$$

TQ6.- Cuando un mol de nitrógeno reacciona, a volumen constante y 27 °C, con hidrógeno para obtener amoníaco, se desprenden 41,5 kJ. Calcula el calor que se produciría si esta reacción se hubiese producido, a la misma temperatura y a 1 atm de presión. Sol: -46,48 kJ

TQ7.- Cuando, a 1 atm y 25 °C, se queman 10 g de propano para dar dióxido de carbono y agua líquida, se desprenden 505 kJ. Determina los valores de Q_p (ΔH) y Q_v (ΔU) Sol: -2222 kJ/mol y -2214,6 kJ/mol

TQ8.- En un calorímetro introducimos 4 ml de un HCl comercial (38 %, 1,18 g/ml), añadimos 2 g de lentejas de NaOH, y diluimos con agua hasta medio litro, comprobando que la temperatura de la disolución pasa de 22 °C a 24 °C. Si el equivalente en agua del calorímetro es de 60 g y tanto la densidad como el calor específico de la disolución podemos suponerlos igual a las del agua ¿cuál es el valor de la variación entalpía molar para la reacción de neutralización que se ha producido? Sol: - 95,5 kJ/mol

Entalpía estándar de reacción.

La cantidad de calor absorbido o desprendido en el transcurso de una reacción química depende de las condiciones en las que ésta se lleve a cabo; en particular lo hará de la cantidad de reactivos, de su estado físico, de la temperatura y presión a la que se produzca,...

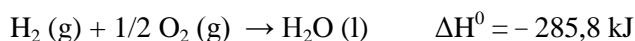
Para poder comparar los calores intercambiados en diferentes reacciones químicas será preciso establecer las condiciones en las que éstas se han realizado. Para ello se deberá:

a) Indicar la presión y temperatura a la que se realiza la reacción química. Se denominan **condiciones estándar** si la presión es de 1 atm. y la temperatura de 25 °C :esta circunstancia la indicaremos usando el superíndice ⁰

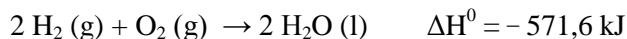
b) Reflejar el estado físico de los reactivos y productos que intervienen y

c) Tener presente las cantidades de las sustancias que reaccionan; puesto que la entalpía es una magnitud intensiva, su variación dependerá de las cantidades de reactivos que intervengan. (Si se multiplica una ecuación química por un factor, la ΔH se multiplicará por dicho factor y si se invierte la ecuación, la ΔH cambiará de signo)

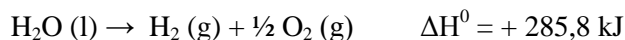
Todo ello queda reflejado en las denominadas **ecuaciones termoquímicas**. Por ejemplo:



(Reacción exotérmica en la que se desprenden 285,8 kJ por cada mol de agua líquida que se produce)



(Reacción exotérmica con un desprendimiento de 571,6 kJ de calor por cada dos mol de agua líquida que se producen)



(Reacción endotérmica en la que es necesario aportar 285,8 kJ para descomponer un mol de agua líquida)

Se denomina **entalpía estándar de reacción (ΔH^0)** a la *variación de entalpía de una reacción química en la que los reactivos, en condiciones estándar, se transforman en productos, también en esas condiciones*. Su valor es la diferencia entre las entalpías estándar de los productos y la de los reactivos:

$$\Delta H^0_{\text{Reacción}} = H^0_{\text{Productos}} - H^0_{\text{Reactivos}}$$

La $\Delta H^0_{\text{Reacción}}$ se puede medir experimentalmente puesto que coincide con el calor intercambiado con el entorno cuando la reacción se lleva a cabo a presión constante (Q_p)

Entalpía estándar de combustión. Las reacciones de combustión constituyen un importante grupo dentro de las reacciones químicas. A la hora de comparar la eficiencia de diversos combustibles un criterio importante a tener en cuenta será su valor energético o energía liberada en la combustión de una determinada cantidad del mismo.

Entalpías estándar de combustión (T1)	
Sustancia	ΔH^0_c (kJ/mol)
C grafito	- 394
CO	- 283
C ₂ H ₆	- 1560
C ₃ H ₈	- 2220
C ₄ H ₁₀	- 2878
C ₂ H ₂	- 1300
C ₂ H ₅ OH	- 1368
CH ₄	- 890
H ₂	- 285
C ₈ H ₁₈	- 5470
Glucosa	- 2803
Sacarosa	- 5645

Tabla 1

La **entalpía estándar de combustión o calor de combustión** de una sustancia es la *variación de entalpía que se produce cuando se quema un mol de una sustancia en condiciones estándar*. Al ser reacciones exotérmicas estas entalpías tendrán signo negativo.

TQ9.- Indica la ecuación termoquímica correspondiente a la combustión del octano. Calcula el calor desprendido cuando se quema un litro de gasolina, suponiendo que estuviese formada exclusivamente por octano ($d_{\text{gasolina}} = 0,8 \text{ g/ml}$)(Tabla 1)Sol: 38386 kJ

TQ10.- Indica las ecuaciones termoquímicas correspondientes a las combustiones del metano y del butano ¿cuál de los dos combustibles tiene mayor valor energético (calor liberado por gramo de compuesto quemado)? (Tabla1) Sol: CH₄

Entalpía estándar de formación.

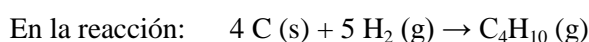
Entalpías estándar de formación ΔH_f^0 (kJ/mol)			
H(g)	217,9	C _{grafito}	0
H ₂ (g)	0	C _{diamante}	2,9
H ⁺ (aq)	0	C(g)	718,4
HF(g)	-268,6	CO(g)	-110,5
HCl(g)	-92,3	CO ₂ (g)	-393,5
SO ₂ (g)	-296,9	CH ₄ (g)	-74,8
SO ₃ (g)	-395,3	C ₂ H ₆ (g)	226,7
H ₂ SO ₄ (l)	-814,0	C ₂ H ₄ (g)	52,3
H ₂ O(g)	-241,8	C ₂ H ₂ (g)	226,7
H ₂ O(l)	-285,8	C ₃ H ₈ (g)	-103,8
H ₂ O ₂ (l)	-187,8	C ₄ H ₁₀ (g)	-124,7
N ₂ (g)	0	C ₃ H ₁₈ (l)	-250,0
NO(g)	90,4	C ₆ H ₆ (l)	49,0
NH ₃ (g)	-46,2	CH ₃ OH(l)	-238,6
NaCl(s)	-411,1	C ₂ H ₅ OH(l)	-277,7
NaOH(s)	-426,0	CH ₃ COOH(l)	-487,0
CaO(s)	-635,5	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1273,3
CaCO ₃ (s)	-1207,1	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2222,0
NH ₄ Cl(s)	-314,4	CCl ₄ (l)	-139,2

Tabla2

Como se ha indicado anteriormente, los valores absolutos de la energía interna o de la entalpía de una sustancia son imposibles de medir. Sin embargo si podemos medir las variaciones de ambas magnitudes (ΔU y ΔH) a lo largo de un proceso.

Por convenio se asigna el valor de cero a las entalpías de los **elementos puros** en su estado más estable en condiciones estándar (25 °C y 1 atm). A H₂(g), O₂(g), N₂(g), Cl₂(g), Br₂(l), Ag(s), Fe(s), C_{grafito}(s) ... se les asigna una entalpía estándar de cero

Tomando estos valores como referencia podemos calcular la entalpía de formación de un compuesto en condiciones estándar. Se denomina **entalpía estándar de formación** (ΔH_f^0) de una sustancia a la *variación de entalpía que se produce cuando se forma 1 mol de dicha sustancia, en condiciones estándar, a partir de los elementos que la forman, en esas mismas condiciones.*



$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = -124,7 \text{ kJ} = H_{\text{productos}}^0 - H_{\text{reactivos}}^0$$

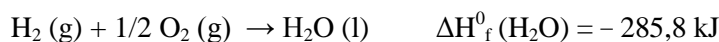
como $H_{\text{reactivos}}^0$ es, por convenio, cero por ser elementos en su estado más estable

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = -124,7 \text{ kJ} = H_{\text{productos}}^0 = \Delta H_{\text{formación}}^0 (\text{C}_4\text{H}_{10})$$

Por lo tanto:



Del mismo modo:



en las que las variaciones de entalpía de las reacciones indicadas coinciden con las de formación del H₂O(l) y CO₂(g), respectivamente.

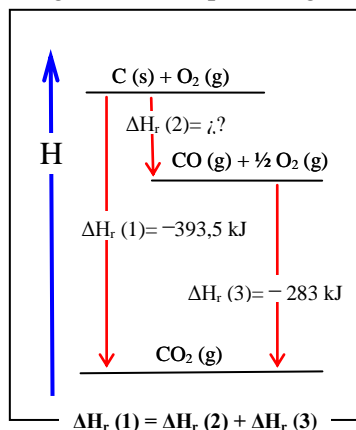
TQ11.- Razona porqué la variación de entalpía de la reacción $\text{CO (g)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$, $\Delta H_r^0 = -283 \text{ kJ}$ no corresponde a la entalpía de formación del CO₂(g) si se ha formado 1 mol de este compuesto.

TQ12.- Escribe la ecuación termoquímica correspondiente a la reacción de formación del etanol en condiciones estándar.

Ley de Hess

El que la entalpía sea una función de estado, es decir que su variación entre dos estados dependa exclusivamente de ellos y no de las transformaciones sufridas para llegar de uno al otro, nos va a permitir calcular variaciones de entalpías de reacciones sin tener que realizarlas.

Como se observa en la figura, el CO₂(g) puede obtenerse bien directamente (reacción 1) o bien a través de dos etapas consecutivas (reacciones 2 y 3). En el primer caso, el CO₂(g) se obtiene por reacción directa entre el C(s) y el O₂(g), mientras que el segundo caso conlleva la formación de CO(g) primero y su posterior combinación con O₂ para dar CO₂.



Como la variación de entalpía sólo depende de los estados inicial y final, y éstos son los mismos en los dos casos, la variación sufrida en el primer proceso (1) deberá coincidir con la suma de las variaciones de las otras dos reacciones (2 y 3). Por lo tanto:

$$\Delta H_r^0 (1) = \Delta H_r^0 (2) + \Delta H_r^0 (3)$$

pudiendo, de este modo, averiguar la variación de entalpía desconocida (y experimentalmente difícil de evaluar) correspondiente a la combustión incompleta del C(s) a monóxido de carbono CO(g).

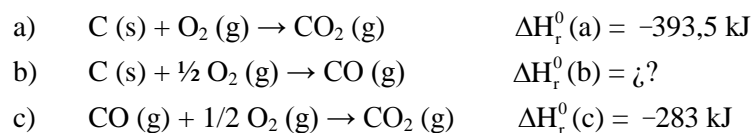
$$-393,5 \text{ kJ} = \Delta H_r^0 (2) + (-283 \text{ kJ}) \rightarrow \Delta H_r^0 (2) = -110,5 \text{ kJ}$$

La **ley de Hess** indica que “si una reacción química puede realizarse bien directamente o a través de varias etapas, la variación de entalpía estándar del proceso directo será igual a la suma de las entalpías estándar de cada una de las etapas”

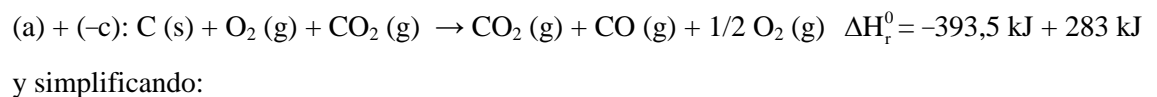
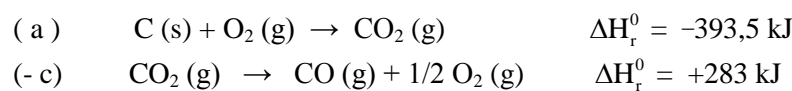
Esta ley es una consecuencia del principio de conservación de la energía y nos va a permitir conocer variaciones de entalpía que no son fácil de medir experimentalmente.

Aplicando la ley de Hess podremos calcular la variación de entalpía de cualquier reacción que podamos obtener combinando algebraicamente procesos de variaciones entálpicas conocidas. (Recuerda que si multiplicamos una ecuación química por un factor, la ΔH se multiplicará por dicho factor y si se invierte la ecuación, la ΔH cambiará de signo)

En el ejemplo propuesto:



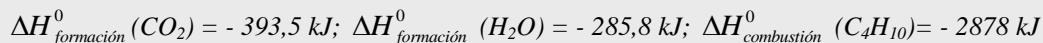
Si sumamos (a) + (-c):



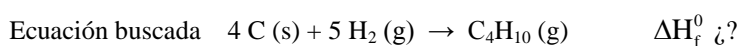
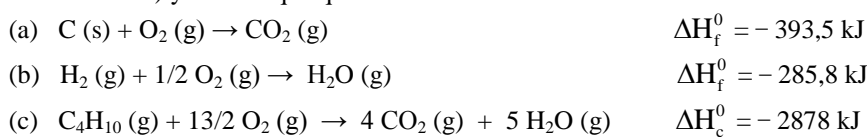
obteniendo la variación de entalpía desconocida.

Si una ecuación química la podemos expresar como combinación algebraica de varios procesos, su variación de entalpía coincidirá con la combinación algebraica de las entalpías de dichos procesos.

Ejercicio resuelto 3. Calcula la variación de entalpía para la reacción de formación del butano sabiendo que:

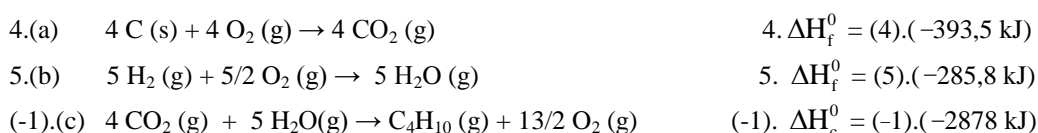


Indicamos las ecuaciones termoquímicas cuyas variaciones de entalpía conocemos (les asignamos una letra para facilitar su identificación) y la de la que queremos conocer.

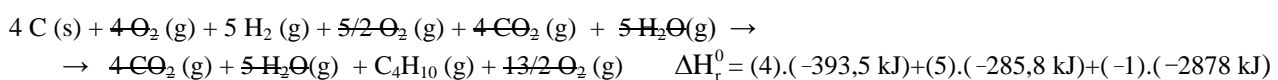


Puesto que la entalpía es una función de estado, vamos a tratar de combinar las ecuaciones cuyos datos conocemos de manera que den como resultado aquella ecuación cuya variación de entalpía queremos averiguar.

Para ello: 4.(a) + 5.(b) + (-1).(c)



Sumando las ecuaciones anteriores:

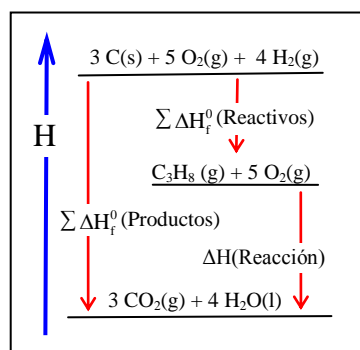


Y simplificando:



Cálculo de la entalpía estándar de una reacción a partir de entalpías estándar de formación.

La ley de Hess permite, conocidas las entalpías estándar de formación de los productos y reactivos de una transformación química, calcular la variación de entalpía estándar de dicha reacción.



Para ello vamos a calcular la variación de entalpía de la reacción de combustión del propano a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos que intervienen en ella. Como la variación de entalpía es independiente del camino seguido, observando la figura podemos deducir que:

$$\begin{aligned}\Sigma\Delta H_f^0(\text{Productos}) &= \Delta H_r^0 + \Sigma\Delta H_f^0(\text{Reactivos}) \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta H_r^0 = \Sigma\Delta H_f^0(\text{Productos}) - \Sigma\Delta H_f^0(\text{Reactivos})\end{aligned}$$

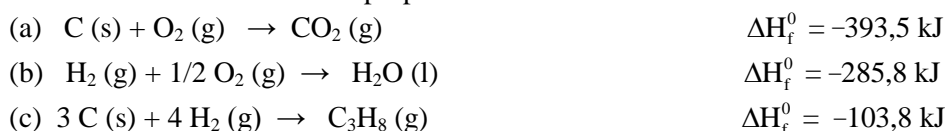
Como la variación de entalpía depende de las cantidades de las sustancias que intervienen, se deberá multiplicar cada una de las variaciones de entalpía de formación por los coeficientes estequiométricos de productos (n_p) y de reactivos (n_r) que aparecen en la ecuación ajustada.

La ecuación anterior deberemos expresarla:

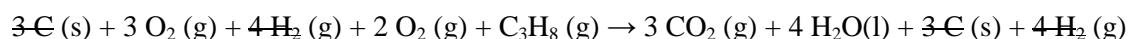
$$\Delta H_r^0 = \Sigma n_p \Delta H_f^0(\text{Productos}) - \Sigma n_r \Delta H_f^0(\text{Reactivos})$$

Vamos a comprobar la validez de la ecuación con el ejemplo del diagrama. Para ello vamos a calcular la variación de entalpía para la combustión del propano de dos modos diferentes.

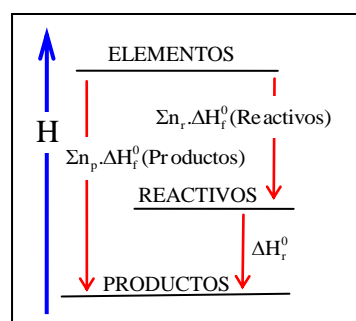
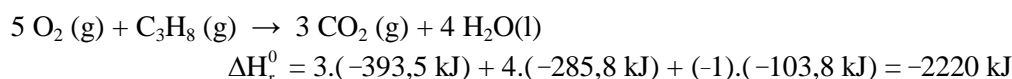
• En primer lugar partimos de las reacciones de formación de las sustancias que intervienen en la reacción de combustión del propano:



Combinando las ecuaciones anteriores de la forma 3.(a) + 4.(b) - 1.(c) y posteriormente simplificando:



Obtenemos:



• El segundo método consistirá en aplicar directamente la ecuación obtenida a partir del diagrama; partiendo de la ecuación de combustión ajustada:

$$\begin{aligned}5 \text{O}_2(\text{g}) + \text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) &\rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_r^0 \text{ ?} \\ \Delta H_r^0 &= \Sigma n_p \Delta H_f^0(\text{Productos}) - \Sigma n_r \Delta H_f^0(\text{Reactivos}) \rightarrow \\ \rightarrow \Delta H_r^0 &= [3 \cdot \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})] - [1 \cdot \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) + 5 \cdot \Delta H_f^0(\text{O}_2)] = \\ &= [3 \text{ mol.}(-393,5 \text{ kJ/mol}) + 4 \text{ mol.}(-285,8 \text{ kJ/mol})] - \\ &= [1 \text{ mol.}(-103,8 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ mol.}(0 \text{ kJ/mol})] = -2220 \text{ kJ}\end{aligned}$$

obteniéndose el mismo resultado que por el primer método

TQ13.- Conocidas las entalpías estándar de formación del $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ y del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ que son, $+11,3 \text{ kJ}$ y $-285,8 \text{ kJ}$, respectivamente, y que la variación de entalpía para la reacción $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{HNO}_3(\text{aq})$ es de $-140,2 \text{ kJ}$, calcula la entalpía estándar de formación del ácido nítrico ¿qué calor se desprenderá en la formación de 100 g de este ácido a partir de sus elementos constituyentes?
Sol: $-207,35 \text{ kJ/mol}$; $329,17 \text{ kJ}$

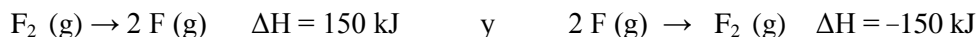
TQ14.- A partir de las entalpías estándar de formación del $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y $\text{NO}(\text{g})$, que son, $-46,2 \text{ kJ}$, $-285,5 \text{ kJ}$ y $90,4 \text{ kJ}$, respectivamente, calcula la de la reacción de oxidación del amoníaco a monóxido de nitrógeno. ¿Qué calor se desprenderá en la oxidación de 50 litros de amoníaco medidos en condiciones estándar?
Sol: $-295,7 \text{ kJ/mol}$; 605 kJ

Energías de enlace

El principal factor del que depende la variación de entalpía de una reacción química, es el balance entre la energía que es necesario aportar para romper los enlaces de los reactivos y la que se desprende en la formación de nuevos enlaces en los productos. Sin embargo éste no es el único factor que interviene en esa variación, ya que procesos como los cambios de estados, también contribuyen al intercambio energético que acompaña una reacción química.

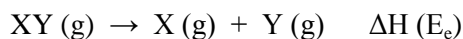
Se define **energía de enlace** como la que es necesario aportar para romper un mol de enlaces entre dos átomos de una sustancia en estado gaseoso. Esta energía coincidirá con la que se desprende en la formación de esos enlaces en las mismas condiciones.

Así, mientras que la ruptura de un mol de enlaces F-F de la molécula de F₂ (g) requiere un aporte de energía de 150 kJ, la formación de 1 mol de esos enlaces se producirá con el desprendimiento de esa misma cantidad de energía:



y corresponde a la **energía de disociación** (o energía de enlace) del F₂ (g)

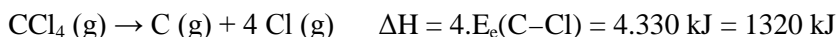
En general, la energía de enlace (o de disociación) de una molécula diatómica es la que se requiere para disociar (romper) un mol de moléculas gaseosas en sus átomos gaseosos:



Si una molécula poliatómica de la forma X_nY contiene n enlaces iguales del tipo X-Y, la energía para romper un mol de esas moléculas en estado gaseoso y obtener sus correspondientes átomos será la energía de enlace X-Y multiplicada por n



En el caso de la disociación del tetracloruro de carbono, CCl₄, será necesario aportar 4 veces la energía de enlace C-Cl



En algunos casos estas energías podrán calcularse mediante la aplicación de la ley de Hess si conocemos las entalpías de formación del compuesto y de sus átomos.

Aunque la diferencia no sea demasiado elevada, la energía de enlace entre dos átomos estará influenciada por el resto de enlaces presentes en la molécula (no será exactamente igual la energía del enlace C-C en el etano que en el ácido acético); por eso los valores indicados en las tablas suelen ser valores promedios calculados en diferentes compuestos.

Los valores tabulados de las energías de enlace (tabla 3) pueden utilizarse para estimar la variación de entalpía que se produce en una reacción química, si en ella *todas las especies se encuentran en fase gaseosa*.

El intercambio energético que se produce en estas reacciones podrá calcularse mediante la diferencia entre la energía desprendida en la formación de los enlaces en los productos y la suministrada para la ruptura de los existentes en los reactivos:

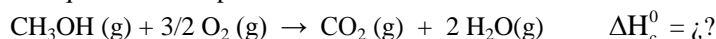
$$\Delta H_r^0 = \sum E_e(\text{enlaces rotos}) - \sum E_e(\text{enlaces formados})$$

Energía de enlace (E _e) (kJ/mol)			
H-H	436	C-Cl	330
C-H	414	C-Br	276
N-H	391	C-I	234
O-H	460	C-S	255
S-H	368	O-O	157
H-F	564	O=O	498
H-Cl	430	N-N	195
H-Br	368	N=N	410
H-I	296	N≡N	941
C-C	347	N=O	221
C=C	613	N-F	272
C≡C	837	N-Cl	200
C-N	275	N-Br	242
C=N	613	F-F	150
C≡N	886	Br-Br	192
C-O	352	I-I	150
C=O	745	Cl-Cl	244
C-F	485		

Tabla 3

Ejercicio resuelto 4. Calcula el valor aproximado, utilizando los datos de la tabla de energías de enlace, la entalpía de combustión del metanol

Indicamos la ecuación termoquímica correspondiente:



$$\Delta H_r^0 = \sum E_e(\text{enlaces rotos}) - \sum E_e(\text{enlaces formados})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= [3 \cdot E_e(\text{C-H}) + 1 \cdot E_e(\text{C-O}) + 1 \cdot E_e(\text{O-H}) + 3/2 E_e(\text{O=O})] - [2 \cdot E_e(\text{C=O}) + 4 \cdot E_e(\text{H-O})] = \\ &= [3 \text{ mol} \cdot 414 \text{ kJ/mol} + 1 \text{ mol} \cdot 352 \text{ kJ/mol} + 1 \text{ mol} \cdot 460 \text{ kJ/mol} + 3/2 \text{ mol} \cdot 498 \text{ kJ/mol}] - \\ &= [2 \text{ mol} \cdot 745 \text{ kJ/mol} + 4 \text{ mol} \cdot 460 \text{ kJ/mol}] = 2801 \text{ kJ} - 3330 \text{ kJ} = -529 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Por cada mol de metanol gas que se quema se desprenderán, aproximadamente, 529 kJ

TQ15.- Utilizando los datos de la tabla de energías de enlace, calcula el valor aproximado de la entalpía de hidrogenación del acetileno a etano.
Sol: -294 kJ/mol

TQ16,- Calcula la energía de enlace N–H en el amoníaco, sabiendo que la entalpía estándar de formación de este compuesto es de $-46,2$ kJ/mol y las de formación de N (g) y H (g) son $470,5$ kJ/mol y 218 kJ/mol, respectivamente. Sol: $390,2$ kJ/mol

Procesos espontáneos

Decimos que un proceso es **espontáneo** cuando se produce sin ningún tipo de intervención externa. Un proceso será **no espontáneo** cuando sólo se produce mediante la intervención de una acción externa continua. El proceso inverso a uno espontáneo es uno no espontáneo, y viceversa.

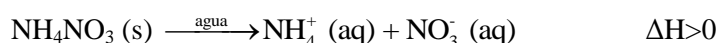
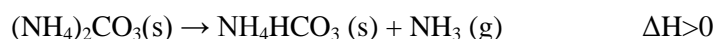
Una manzana cae de un árbol espontáneamente pero no recupera su situación inicial sino actuamos sobre ella; el café caliente cede calor a su entorno disminuyendo su temperatura pero no recupera el calor cedido para alcanzar su temperatura inicial; al abrir un frasco de colonia el perfume se expandirá por toda la habitación pero espontáneamente no volverá a recuperar su volumen inicial; el ácido clorhídrico reacciona con el mármol pero la reacción no se producirá en sentido opuesto; el butano reacciona con el oxígeno produciendo dióxido de carbono y agua, sin embargo estos productos no reaccionarán espontáneamente para regenerar butano... Los procesos termodinámicos son irreversibles: se producen siempre en un sentido determinado.

No debemos confundir *espontaneidad con rapidez*; la reacción del ácido clorhídrico con el cinc es espontánea y rápida, mientras que la oxidación del hierro por el aire es espontánea pero se transcurre lentamente. La Termodinámica nos hablará de la tendencia de un proceso pero no de su rapidez.

El primer principio de la Termodinámica establece, que en el transcurso de una transformación, la energía total del Universo se conserva, pero no nos informa acerca del porqué unas se realizan espontáneamente y otras no; porqué unas se realizan en un sentido y otras en el opuesto.

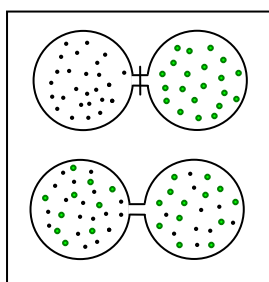
En los ejemplos anteriormente comentados, aunque la energía total se conserva, se produce una disminución de la del sistema (en las reacciones químicas indicadas ΔH es negativa, por lo que los reactivos ceden calor a su entorno haciendo que el contenido energético de los productos sea menor que el de los reactivos). Si en general, los sistemas evolucionan espontáneamente hacia estados de menor energía, podríamos deducir que las reacciones químicas serán espontáneas si se producen con desprendimiento de calor.

Aunque en la mayoría de los casos las transformaciones químicas que se producen espontáneamente son exotérmicas ($\Delta H < 0$) existen reacciones químicas espontáneas que son endotérmicas ($\Delta H > 0$), como por ejemplo;



Por tanto podremos concluir que la disminución de entalpía que se produce en el transcurso de una reacción química no debe ser el único factor que vaya a determinar su espontaneidad.

Desorden y entropía



Los fenómenos en los que las sustancias se encuentran desordenadas son más probables que en los que lo hacen ordenadamente. Del mismo modo en que, al mezclar las cartas de una baraja, la posibilidad de que queden distribuidas ordenadamente es mínima, si abrimos la llave de paso que comunica dos recipientes con distintos gases las partículas, en su movimiento caótico, se difundirán por ambos espontáneamente hasta formar una mezcla homogénea; la probabilidad de que todas las partículas de un gas queden confinadas en un recipiente y las del otro en el segundo es mínima.

En estos dos ejemplos se ha observado una tendencia espontánea de los elementos (cartas, partículas gaseosas) a lograr el estado de máximo desorden posible. Para cuantificar el grado de desorden de un sistema, la Termodinámica introduce una nueva magnitud: la **entropía**.

La entropía es una medida del grado de desorden en el que se encuentra un sistema: se

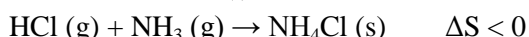
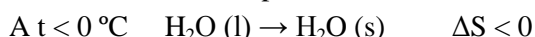
representa por S. Como el desorden se encuentra asociado al estado de un sistema la variación de entropía (ΔS) en un proceso dependerá de los estados inicial y final, siendo, por lo tanto, una función de estado: $\Delta S = S_f - S_i$

- En los procesos con $\Delta S > 0$ aumenta el desorden del sistema
- Si $\Delta S < 0$, el proceso transcurre aumentando el orden del sistema

Durante un proceso de fusión del hielo (proceso endotérmico y espontáneo a 15 °C) aumenta la entropía del sistema; las moléculas de agua en estado líquido se encuentran más desordenadas que en estado sólido; también la entropía de una disolución es superior a la de los componentes que la forman por separado.

En estos ejemplos, los sistemas evolucionan espontáneamente hacia un estado de mayor desorden, es decir con un $\Delta S > 0$. La espontaneidad de un sistema podremos asociarla al aumento de la entropía.

No obstante, existen procesos en los que, aunque evolucionan espontáneamente en un sentido, en el sistema se produce una disminución de entropía:



En estos casos el estado final es más ordenado que el inicial por lo que en el proceso $\Delta S < 0$

La espontaneidad de estos procesos puede explicarse considerando que, por tratarse de transformaciones exotérmicas, el calor desprendido provoca una mayor agitación de las moléculas del entorno aumentando su desorden de modo que compensan la disminución de entropía del sistema. Así:

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

El **segundo principio de la Termodinámica** establece que “en todo proceso espontáneo la entropía del universo aumenta”

$$\Delta S_{\text{Universo}} (\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}) > 0$$

Cuando $\Delta S_{\text{Universo}} > 0$, la transformación será espontánea y

cuando $\Delta S_{\text{Universo}} < 0$, el proceso será espontáneo en sentido inverso.

S ⁰ (J / K.mol)			
H (g)	114,5	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	212
H ₂ (g)	130,6	Br ₂ (g)	244,9
H ₂ O (l)	69,9	Br ₂ (l)	152,2
H ₂ O (g)	188,8	Cd (s)	2,5
H ₂ O ₂ (l)	109,6	Si (s)	18,8
O ₂ (g)	205,1	Al (s)	28,3
O ₃ (g)	237,8	Na (s)	51,0
Cl ₂ (g)	223,7	Pb (s)	64,8
I ₂ (s)	116,7	HCl (g)	186,9
I ₂ (g)	260,6	HI (g)	206,0
N ₂ (g)	191,6	Hg (l)	77,4
C _g (s)	5,7	NaCl (s)	72,3
C (g)	158,1	KCl (s)	82,8
CO (g)	197,7	CaCl (s)	113,7
CO ₂ (g)	213,7	Al ₂ O ₃ (s)	50,9
C ₂ H ₄ (g)	219,5	N ₂ (g)	191,6
C ₂ H ₆ (g)	229,5	NH ₃ (g)	192,5
C ₂ H ₂ (g)	200,9	NO (g)	210,6
C ₃ H ₈ (g)	269,9	NO ₂ (g)	240,1
C ₄ H ₁₀ (g)	310,1	N ₂ O ₅ (g)	209,2
CH ₃ OH (l)	126,8	HNO ₃ (aq)	146,4
C ₂ H ₅ OH (l)	160,7	S (s)	31,9
C ₆ H ₆ (l)	172,1	SO ₂ (g)	248,2
C ₆ H ₁₂ (l)	204,4	SO ₃ (g)	256,8
CH ₄ (g)	186,2		

Tabla 4

En general, se puede esperar que la entropía aumente en procesos que conlleven:

- Aumentos de temperatura. Aumenta la energía cinética de las partículas que se moverán más deprisa
- Cambios de estado progresivos (fusión, ebullición, sublimación). Aumentará la movilidad de las partículas.
- Incremento en el número de partículas gaseosas en una reacción química.

A diferencia de lo que sucede con la energía interna (U) o la entalpía (H) de una sustancia, es posible conocer su entropía. Para ello se toma como referencia la que tienen en el 0 K.

El **tercer principio de la Termodinámica** afirma que “la entropía de una sustancia pura, perfectamente ordenada, es cero en el 0 K”

De esta forma, la entropía no será nunca negativa ya que el 0 K es la temperatura más baja que puede existir, por lo que a otra temperatura la entropía será mayor que cero.

A partir de este principio, podemos calcular la *entropía molar estándar* de una sustancia como la que tiene un mol de dicha sustancia a 25 °C y 1 atm de presión.

Como la entropía es una función de estado, su variación sólo dependerá de los estados inicial y final; para una reacción química la variación de entropía molar se podrá calcular si se conoce las entropías de las sustancias que

intervienen en ella:

$$\Delta S_{\text{Reacción}}^0 = \sum n_p \Delta S_{\text{Productos}}^0 - \sum n_r \Delta S_{\text{Reactivos}}^0$$

siendo n_p y n_r los coeficientes de productos y reactivos en la ecuación química ajustada.

TQ17.- Justifica el signo ΔS de los siguientes procesos:

- a) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ d) $\text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ g) $\text{I}_2(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s})$
 b) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ e) $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$ h) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
 c) $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ f) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ i) La disolución de NaCl en agua

TQ18.- A partir de los datos de la tabla de entropías estándar molares (Tabla 4) calcula la variación de entropía que acompañará a la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ Sol: -198,4

Energía libre de Gibbs y espontaneidad

Una reacción química transcurre de forma espontánea si $\Delta S_{\text{Universo}} > 0$ (Segundo principio de la Termodinámica)

$$\text{Como} \quad \Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} \rightarrow \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

Cuando un sistema intercambia calor con su entorno la variación de entropía que experimente depende del calor intercambiado y de la temperatura a la que se produce dicho intercambio. Como el entorno es mucho más amplio que el sistema el calor que éste intercambia no modifica su temperatura, por lo que podemos considerar el proceso como isoterma para el entorno.

Si un sistema se encuentra a altas temperaturas ya tiene una entropía elevada y el absorber calor supone un cambio de entropía menor que si esa misma cantidad de calor la hubiese recibido encontrándose a menor temperatura.

(Al igual que sucede con la variación de entropía, la variación que sufren tus ahorros depende de la cantidad de dinero que tenías y la que has gastado. Si gastas 50 € y disponías de 200, tus ahorros han disminuido un 25 %, pero si gastas el mismo dinero y tenías ahorrados 100 € tus depósitos se han reducido en un 50 %)

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (\text{La unidad en el S.I. será el J/K})$$

Si Q es el calor ganado por el entorno y T su temperatura absoluta (que consideraremos constante):

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{Q_{\text{entorno}}}{T}$$

Si la reacción se produce a presión constante

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

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} \rightarrow$$

Multiplicando por $(-T)$ \rightarrow

$$-T \cdot \Delta S_{\text{Universo}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T \cdot \Delta S_{\text{sistema}} = (H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}})_{\text{sistema}} - T \cdot (S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}})_{\text{sistema}}$$

Agrupando los términos:

$$-T \cdot \Delta S_{\text{Universo}} = (H_{\text{final}} - T \cdot S_{\text{final}})_{\text{sistema}} - (H_{\text{inicial}} - T \cdot S_{\text{inicial}})_{\text{sistema}}$$

Para facilitar cálculos, Gibbs definió una nueva función de estado, que denominó **energía libre (G)**, como:

$$G = H - T \cdot S \quad \rightarrow \quad -T \cdot \Delta S_{\text{Universo}} = (G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}})_{\text{sistema}} = \Delta G_{\text{sistema}}$$

Al ser $\Delta S_{\text{Universo}} > 0$ en un proceso espontáneo y $T > 0$:

$$\Delta G_{\text{sistema}} < 0 \quad \rightarrow \quad \Delta H_{\text{sistema}} - T \cdot \Delta S_{\text{sistema}} < 0$$

De este modo podremos conocer la espontaneidad de un proceso físico o químico (reacción química) utilizando sus ΔH , ΔS y la T , que quedarán relacionados mediante la expresión:

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

$\Delta G_{\text{formación}}^0$ (kJ/mol)			
H (g)	203,2	C ₆ H ₆ (l)	124,5
H ₂ (g)	0,0	CH ₃ OH (l)	-166,7
O (g)	231,7	C ₄ H ₁₀ (g)	-17,1
O ₂ (g)	0,0	C ₆ H ₁₂ (l)	26,7
O ₃ (g)	163,2	C ₂ H ₂ (g)	209,2
HF (g)	-132,5	N ₂ (g)	0,0
HBr (g)	-52,3	NH ₃ (g)	-16,6
HCl (g)	-95,3	NO (g)	90,6
HI (g)	1,3	NO ₂ (g)	51,3
I ₂ (s)	0,0	N ₂ O ₄ (g)	89,3
H ₂ O (g)	-228,6	N ₂ O ₅ (g)	115,1
H ₂ O (l)	-236,9	NOCl (g)	66,1
H ₂ O ₂ (l)	-120,4	HNO ₃ (aq)	-113,3
SO ₂ (g)	-300,4	NH ₄ Cl (s)	-203,9
SO ₃ (g)	-370,4	Na (s)	0
C (g)	671,3	CaCl ₂ (s)	-750,2
CO (g)	-137,2	NaCl (s)	-384,0
CO ₂ (g)	-394,4	H ⁺ (aq)	0,0
CH ₄ (g)	-50,8	Na ⁺ (aq)	-261,9
C ₂ H ₆ (g)	-32,9	Ca ²⁺ (aq)	-553
C ₃ H ₈ (g)	-23,5	Mg ²⁺ (aq)	-456
C ₂ H ₄ (g)	68,1	Cu ²⁺ (aq)	65
C ₂ H ₅ OH (l)	-174,7	Zn ²⁺ (aq)	-147,2

Tabla5

Al ser la energía libre (G) una función de estado, al igual que H y S, su variación en una reacción química sólo dependerá de los estados final e inicial y podremos calcularla (ley de Hess) a partir de los valores de energía libre estándar de formación (variación de G en la formación de un mol de un compuesto en condiciones estándar) de las sustancias que intervienen.

$$\Delta G_r^0 = \sum n_p \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$

Por convenio, a la energía libre de formación de los elementos en condiciones estándar y en su estado termodinámico más estable, se asigna el valor de cero.

Temperatura y espontaneidad

Evaluando la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ para una reacción química podremos concluir que:

- una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$) en la que exista un aumento del desorden ($\Delta S > 0$) será espontánea ya que se cumplirá que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ por lo que $\Delta G < 0$
- una reacción endotérmica ($\Delta H > 0$) en la que se produzca un aumento del orden ($\Delta S < 0$) nunca será espontánea pues $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ con lo que $\Delta G > 0$
- una reacción química en la que se cumpla que $\Delta H = T \cdot \Delta S$ ($\Delta G = 0$) diremos que se encuentra en equilibrio

Además de las variaciones de entalpía y entropía, la temperatura a la que se lleva a cabo una reacción química desempeña un papel importante en la espontaneidad de la misma. En algunos casos, una modificación en la temperatura a la que se desarrolla un proceso puede incluso cambiar el sentido de su evolución.

Suponiendo que, tanto ΔH como ΔS , varían muy poco, en un proceso químico, con la temperatura, el siguiente resumen nos indica la influencia de esta magnitud en la espontaneidad de una reacción química:

	ΔH	ΔS	ΔG	Espontaneidad
A	< 0	> 0	< 0	Proceso espontáneo a cualquier T
B	> 0	< 0	> 0	Proceso no espontáneo a cualquier T
C	> 0	> 0	< 0 a T elevadas > 0 a T bajas	La espontaneidad de la reacción química se favorece a temperaturas altas
D	< 0	< 0	< 0 a T bajas > 0 a T elevadas	La espontaneidad de la reacción química se favorece a temperaturas bajas

Ejercicio resuelto 5. Justifica la espontaneidad de los siguientes procesos en función de la temperatura:

- a) $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3 \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2 \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H^0 = -624,5 \text{ kJ}$
 b) $2 \text{C}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \quad \Delta H^0 = 226,7 \text{ kJ}$
 c) $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2 \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H^0 = 32,8 \text{ kJ}$
 d) $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H^0 = -92,4 \text{ kJ}$

Si para este último proceso $S^0(\text{NH}_3(\text{g})) = 192,5 \text{ J/mol.K}$, $S^0(\text{H}_2(\text{g})) = 130,7 \text{ J/mol.K}$ y $S^0(\text{N}_2(\text{g})) = 191,6 \text{ J/mol.K}$, halla ΔS^0 para dicha reacción e indica para qué temperaturas será espontánea.

La espontaneidad de una reacción química viene determinada por el signo de su ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{donde siempre } T > 0)$$

- a) Aumenta el desorden ($\Delta S > 0$) ya que aumenta el número de moles gaseosos. Al ser $\Delta H < 0$ y $T > 0$, la variación de energía libre de Gibbs será siempre negativa ($\Delta G < 0$); por lo tanto el proceso será espontáneo a cualquier temperatura.
- b) Disminuye el desorden ($\Delta S < 0$) ya que lo hace el número de partículas gaseosas. Como $\Delta H > 0$ y $T > 0$, ΔG será siempre positiva y la reacción nunca será espontánea
- c) Como aumentan las partículas gaseosas ($\Delta S > 0$) y la $\Delta H > 0$, el signo de ΔG dependerá de la temperatura. Aumentará la espontaneidad al hacerla la temperatura. La reacción será espontánea a partir de la temperatura en que se logre que $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$
- d) Al ser un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$) y disminuir el desorden ($\Delta S < 0$), el signo de ΔG dependerá del valor de T. La espontaneidad se favorecerá a bajas temperaturas. La reacción será espontánea cuando $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$

Cálculo de la variación de entropía para la reacción química indicada en el apartado d):

$$\Delta S_{\text{Reacción}}^0 = \sum n_p \Delta S_{\text{Productos}}^0 - \sum n_r \Delta S_{\text{Reactivos}}^0 = [2 \cdot (192,5)] - [3 \cdot (130,7) + 1 \cdot (191,6)] = -198,7 \text{ J/K} = -0,1987 \text{ kJ/K}$$

Cuando $\Delta G = 0$ el proceso se encontrará en equilibrio; eso ocurrirá cuando $\Delta H = T \cdot \Delta S$. La temperatura de equilibrio será $T = \Delta H / \Delta S = -92,4 \text{ kJ} / (-0,1987 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) = 465 \text{ K}$. (192 °C)

Conclusión: desde el punto de vista termodinámico la formación del amoníaco será espontánea cuando el proceso tiene lugar a temperaturas inferiores a 192 °C. A partir de esa temperatura será el proceso opuesto el que transcurre espontáneamente.

TQ19.- Consultando la tabla 5, determina ΔG^0 para la reacción de combustión del propano. Sol: -2107,3 kJ/mol

TQ20.- Utilizando los datos de las tablas 2 y 4 calcula ΔG para la formación del amoníaco a 25 °C y a 325 °C (suponer que ΔS e ΔH no varían con la temperatura) ¿qué conclusión puedes obtener? Sol: -16,64 kJ/mol

TQ21.- A partir de los datos obtenidos en el ejercicio anterior, determina la temperatura a la que deja de ser espontánea la formación, a partir de sus elementos, del amoníaco. Sol: 465,7 K